

# 熱学メモ

由良忠義

2007年版

このメモは、大阪工業大学、「物理 a」熱学の講義の補助教材です。授業はシラバスに沿って進めますので、適宜これを利用して下さい。それ以外の目的の使用を禁じます。(2007,4,1 改訂)

### [このメモについて]

熱学は熱現象のマクロな認識に関わる学問です。現象のミクロなプロセスや原因を捨象して、それらによらず成立する一般的法則が対象です。その意味で物理学の各分野を横断的に支配する法則でもあります。したがって各分野の法則は常に熱学によってチェックをうけます。熱学だけで扱える分野もありますが、多くの場合、他の各分野の更なる発展の中でその有効性が現れてきます。

熱学は有用であるだけでなく非常におもしろい学問ですが、基本法則が不等式で表現されるといふ特異な形式を持っており、理解が霧の中に包まれたままということが起こりがちです。

このメモでは基礎科学としての熱学をできるだけ具体的な現象と結びつけて展開しようと心がけました。しかし、力不足その他の制約で展開不十分となっています。私は

テルハール、ヴェルゲランド「基礎熱力学」柏村昌平訳、岩波書店  
に多くを学び、このメモにも随所にその影響が現れています。諸君にも一読を期待します。

このメモでは仕事をテキストと逆の向きに定義しました。深い意味はありませんが、習慣に従ったまでのことです。

いろいろ不備や問題点があろうと思います。ご指摘いただければ幸いです。随時講義を進めていく中でも改善できればと思います。

なお、このメモには演習問題が別ファイルで付いています。ぜひ全ての問題に取り組んで下さい。ただし、主にこのメモの前半部分に対応したものです。解答編は非公開です。

このメモはPDF ファイルで提供していますが、無用なプリントはできるだけ避けるようお願いします。

### [追記]

2007年度用にも大幅な改定は行わなかった。今年度も、教材というより、どちらかというところ、授業の進め方を大幅に変更するつもりである。文章から正確に論理的構造を把握する、ということに重点を置いて授業を進めたい。見かけ上授業は速くなるが、十分な資料を提供するから、それぞれの段階でしっかり復習して次の授業に望んで欲しい。すべての学問がそうであるように、学習者は汗をかかなくして理解は不可能である。そのうえで、今学んだことがすぐ理解できるなどの甘い幻想はすてて、半期一緒に苦闘しよう。本当の理解はその後じんわりと進むはずだ。

# 目次

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>第 1 章</b> | <b>序論—エネルギーの交換</b>                     | <b>4</b>  |
| 1.1          | 仕事                                     | 4         |
| 1.2          | 熱エネルギー                                 | 7         |
| 1.3          | 衝突によるエネルギーの授受, 熱平衡                     | 9         |
| 1.4          | 気体の圧力と体積                               | 12        |
| 1.5          | 体積変化によるエネルギーの流れ                        | 16        |
| <b>第 2 章</b> | <b>第 1 法則</b>                          | <b>18</b> |
| 2.1          | 熱力学第 1 法則                              | 18        |
| 2.2          | 系の状態と状態量                               | 19        |
| 2.3          | 可逆過程と不可逆過程                             | 21        |
| 2.4          | 理想気体の状態変化                              | 23        |
| 2.5          | C a r n o t   c y c l e                | 28        |
| 2.6          | 往復動内燃機関の理論サイクル                         | 29        |
| <b>第 3 章</b> | <b>エントロピーと第 2 法則</b>                   | <b>32</b> |
| 3.1          | 背理法と対偶証明法                              | 32        |
| 3.2          | C l a u s i u s の原理と T h o m s o n の原理 | 33        |
| 3.3          | 熱機関の熱効率                                | 34        |
| 3.4          | K e l v i n の熱力学的温度                    | 35        |
| 3.5          | C l a u s i u s の不等式                   | 35        |
| 3.6          | エントロピーの計算                              | 38        |
| 3.7          | 標準エントロピー                               | 39        |
| 3.8          | 熱伝達                                    | 40        |
| 3.9          | エントロピー生成と仕事損失                          | 41        |
| 3.10         | エクセルギー                                 | 43        |
| 3.11         | 熱交換器                                   | 45        |
| 3.12         | 熱ポンプ, 冷凍機                              | 47        |
| <b>第 4 章</b> | <b>実在気体</b>                            | <b>48</b> |
| 4.1          | 相変化                                    | 48        |
| 4.2          | v a n   d e r   W a a l s   の状態方程式     | 50        |
| 4.3          | J o u l e   の実験                        | 51        |
| 4.4          | J o u l e – T h o m s o n   の実験        | 53        |
| 4.5          | 理想気体                                   | 54        |
| 4.6          | 比熱, 膨張率, 圧縮率                           | 55        |

|              |                                      |           |
|--------------|--------------------------------------|-----------|
| <b>第 5 章</b> | <b>熱力学的諸関係</b>                       | <b>58</b> |
| 5.1          | 熱力学的特性関数 . . . . .                   | 58        |
| 5.2          | 第 2 法則と平衡条件 . . . . .                | 60        |
| 5.3          | 局所的平衡 . . . . .                      | 63        |
| 5.4          | 安定性 . . . . .                        | 63        |
| <b>第 6 章</b> | <b>質量が変化する系</b>                      | <b>65</b> |
| 6.1          | 1 成分系 . . . . .                      | 65        |
| 6.2          | 1 成分系の 2 相平衡 . . . . .               | 66        |
| 6.3          | 混合系 . . . . .                        | 67        |
| 6.4          | 混合のエントロピー . . . . .                  | 69        |
| 6.5          | B o l t z m a n n の原理 . . . . .      | 70        |
| 6.6          | 熱力学の第 3 法則 . . . . .                 | 72        |
| 6.7          | 希薄溶液の蒸気圧 . . . . .                   | 74        |
| 6.8          | 浸透圧 . . . . .                        | 75        |
| 6.9          | 化学平衡 . . . . .                       | 75        |
| <b>第 7 章</b> | <b>付録</b>                            | <b>77</b> |
| 7.1          | メモメモ . . . . . 物理定数と単位, 定数 . . . . . | 77        |
| 7.2          | 偏導関数 . . . . .                       | 77        |
| 7.3          | 開いた系でのエネルギー収支とエクセルギー収支 . . . . .     | 81        |
| 7.3.1        | 理想混合系 . . . . .                      | 81        |
| 7.3.2        | 可逆燃焼 . . . . .                       | 85        |
| 7.3.3        | 燃焼 . . . . .                         | 87        |
| 7.3.4        | 燃料電池 . . . . .                       | 89        |

# 第1章 序論—エネルギーの交換

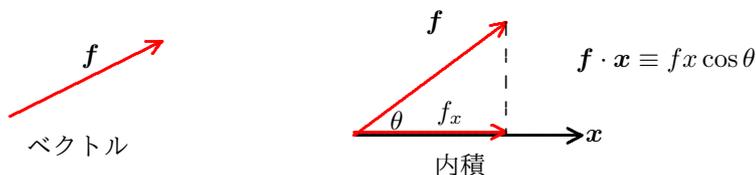
この章は、熱学の準備であり、主に初めて物理学を学習する人を対象に力学と初等的な気体分子運動論 (Kinetic Theory of Gases) を通してエネルギー交換を例示したものです。力学は物理学の最も基本的な部分を構成しています。しかし熱学はこうした微視的な視点を基礎に成立しているのではなく、エネルギーについての概括的な論点から展開されるものです。

## 1.1 仕事

仕事は何かの代償なしには行えない。ただ物を支えたり、そこに物があつたりしただけでは仕事にはならない。また手ぶらで力を加えないで移動させただけでは何も得られない。物理学では仕事を明確に定義する。すなわち、仕事を「加えた力×移動距離」とする。ところが、力を加えた方向と移動した方向が垂直であれば何らかの成果が得られたとは思えない。したがって、移動方向と力の方向の関係も仕事に欠かせない要素になる。よって力と移動方向が平行でない場合も含め、

$$(\text{仕事}) = (\text{加えた力}) \times (\text{力の方向への移動距離})$$

と定義する。力  $\mathbf{f}$  や移動距離  $\mathbf{x}$  は大きさ、方向、向きを持っており、ベクトルと呼ばれる量である。



ベクトル量は単に  $f$  と書かれることもあるが、ベクトル量であることを明確に表現するため肉太 (ゴシック) の  $\mathbf{f}$  あるいは  $\vec{f}$  と表記する事が多い。ここでは以後  $\mathbf{f}$  の記号を用いることにする。そのとき、ベクトル  $\mathbf{f}$  の大きさを  $f = |\mathbf{f}|$  と表す。また  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  の内積を  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$  と書くことにする。

仕事を記号  $W$  で表すと

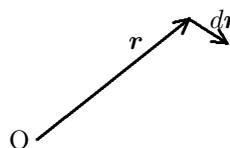
$$W = \mathbf{f} \cdot \mathbf{x} = f_x x = f x \cos \theta \quad (1.1)$$

と定義できる。 $\theta$  (シ-タ) は力  $\mathbf{f}$  と移動  $\mathbf{x}$  との角度である。 $f_x = f \cos \theta$  は力  $\mathbf{f}$  の移動  $\mathbf{x}$  の方向の射影 (分力) である。内積の性質から仕事の定義を  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{f}$  としても同じである。力  $\mathbf{f}$  が作用した状態で作用されたものが微小な移動  $d\mathbf{r}$  をしたとき、力がした仕事は

$$dW = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r}$$

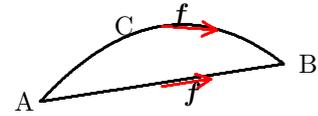
となる。

ここで微小な移動を  $d\mathbf{r}$  としたのは、ある基点 (原点)  $O$  からの相対的な位置を表すベクトル (位置ベクトル) を普通  $\mathbf{r}$  とするので、その微小変位は  $d\mathbf{r}$  と表せるからである。記号  $d$  はその後に続く量の変化量 (微量) を表す。



いま机の上の物体を点Aから点Bまで移動させるとする。摩擦力に逆らって力を加えなければならない。摩擦力の大きさはいつも同じとすると、AからBまでの移動にはその道のりに比例した仕事をしなければならない。

A点から出発して、途中C点を経由してB点まで物体を移動させるとき、直線的にA点からB点まで移動させるより多くの仕事をしなければならない。すなわち仕事は始点（A点）と終点（B点）だけで決まるのではなく、途中の経路によって変わるような物理量である。こうした物理量の微小変化を意識的に表現するため  $dW$  の記号を用いる。



$$dW = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

簡単な例で考える。

質量 10kg の物体を 5m 持ち上げるとする。このとき力  $\mathbf{f}$  は上向きで、大きさは 10kg の物体を地上で支えるのと同じ大きさである。ゆっくり、時間をかけてもちあげればよい。移動  $\mathbf{x}$  は鉛直上方へ 5m である。したがってこのときの仕事は

$$W = \mathbf{f} \cdot \mathbf{x} = fx = 10\text{kg 重} \times 5\text{m} = 50\text{kg 重 m}$$

となる。力の単位を kg 重で表したが、これでは統一的な議論に不自由するので、物理ではいままでは MKS 単位系（S I 単位系）に統一されている。力学の法則より、物体の速度を変化させるためには力が必要である。このことを逆に利用して力の単位を定めることにしている。

「1kg の質点（物体）に  $1\text{m/s}^2$  の加速度を与える力を 1N（Newton, ニュートン）」

と約束する。すなわち「 $1\text{N} = 1\text{kgm/s}^2$ 」である。地上では静止していた物体の支えをはずすと、毎秒毎秒  $9.8\text{m/s}^2$  の加速度（重力加速度）で落下する、すなわち重力加速度を  $g$  とすると、 $g=9.8\text{m/s}^2$  である。物体を地上で支えるということは、それが落下しないように  $g$  と同じ上向きの加速度を与え続けていることになる。したがって

$$\text{「} 1 \text{ kg 重} = 9.8\text{kgm/s}^2 = 9.8\text{N} \text{」}$$

となる。力の MKS 単位, N（ニュートン）に対応して仕事の単位は J（Joule, ジュール）が用いられる。すなわち、

$$\text{「} 1\text{N の力で } 1\text{m 移動させる仕事を } 1\text{J} \text{」} \quad (1\text{J} = 1\text{N} \times 1\text{m})$$

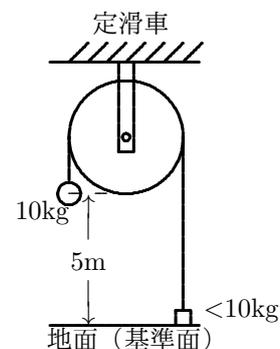
と定義する。そうすると、「 $1\text{kg 重 m} = 9.8\text{J}$ 」となる。

よって質量 10kg の物体を 5m 持ち上げるのに必要な仕事は

$$W = 50\text{kg 重 m} = 50 \times 9.8\text{J} = 490\text{J}$$

となる。

いま質量 10kg の物体が基準の地上から 5m の高さのところにあるとする。物体は重力に逆らって 490J の仕事をされてその位置まで引き上げられた。逆にこの物体は定滑車などを使って、限りなく 10kg に近い物体を 5m まで引き上げることができる。したがって地上 5m にある質量 10kg の物体は仕事をする能力を持っている。一般に仕事をする能力をエネルギーという。地上 5m の物体は基準面に対する相対的な位置によってエネルギーを持っているから、位置エネルギーという。すなわち、地上 5m の 10kg の物体は 490J の位置エネルギーを持っていることになる。



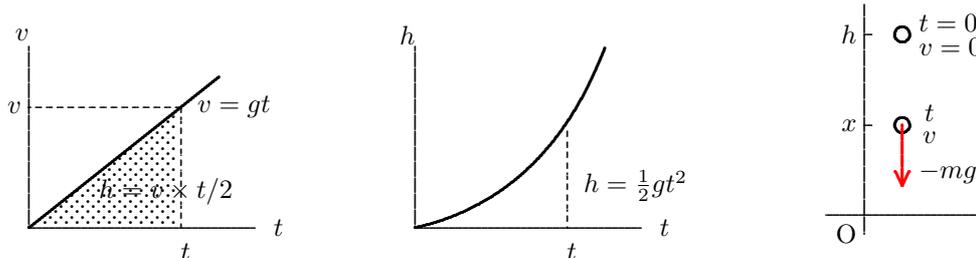
一般に、基準面からの高さ  $h$  m の  $m$  kg の物体の位置エネルギーは

$$E = mgh \quad [\text{J}]$$

となる。物理学では単位を統一し、式や文字に単位を含ませた表現をする。したがって上の関係は

$$E = mgh \quad (1.3)$$

となる。次に高さ  $h$  m のところから自由落下させたとき、地上では毎秒何 m の速さになっているかを考えよう。速さは 1 秒当たり 9.8m/秒ずつ速くなっているから、出発後  $t$  秒後では  $v = 9.8tm$ /秒の速さになっている。



高さ  $h$  m のとき、 $t$  秒後に地上に落下したとすると、 $h = \frac{1}{2}gt^2$  となる。このときの速さを  $v$  m/秒とすると  $v = gt$  より  $\frac{1}{2}v^2 = gh$  となる。したがって  $m$  kg の物体の  $h$  m の高さでの位置エネルギー  $E = mgh$  は  $\frac{1}{2}mv^2$  とも表される。言い換えれば  $E = mgh$  の位置エネルギーは地上に落ちてきたとき  $\frac{1}{2}mv^2$  の形で表されるエネルギーに変換されたと言ってもよい。これが物体の運動エネルギーである。高さ  $h$  m にあった物体の位置エネルギーは何の仕事もしないで地上に落ちてきたのであり、他は何も変化はなくその位置エネルギーは全て運動エネルギーに変わったと考えてもよいだろう。落下の途中では位置エネルギーの減少分だけ運動エネルギーが増加したと考えられるから、高さ  $x$  m の時の速度を符号を含めて改めて  $v$  m/秒（下向きの速度は負）とすると

$$\frac{1}{2}mv^2 = mg(h - x), \quad \frac{1}{2}mv^2 + mgx = mgh \quad (1.4)$$

という関係が成り立つ。座標  $x$  は地面を原点とし、鉛直上方を正の方向に選んでいる。したがって質量  $m$  の物体に作用する重力は  $-mg$  であり、その重力に逆らって高さ  $x$  まで引き上げるのに必要な仕事は  $mgx$ 、したがって高さ  $x$  の物体に蓄えられた位置エネルギーは  $mgx$  ということになる。式 (1.4) は

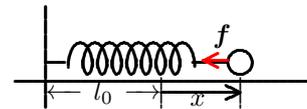
「運動エネルギーと位置エネルギーの和は落下の途中で変化しない」

とすることができる。これは「力学的エネルギー保存の法則」と一般化される。

同様に伸びに比例したバネの力についても言える。

基準の長さ  $l_0$  (自然の長さ) から  $x$  だけバネが伸びたとき、バネの力は

$$f = -kx, \quad k: \text{バネ定数} (> 0)$$



負の符号がついているのはバネの力は伸び  $x$  の方向と逆に作用するからである。バネの力に逆らってバネを  $x = 0$  から  $x$  まで伸ばすのに必要な仕事は  $\frac{1}{2}kx^2$  であるから、バネの先端につけられた質点の基準点に対するエネルギーは  $\frac{1}{2}kx^2$  である。したがって  $x_0$  だけ伸ばして静止していた質点の手を離すと

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kx_0^2 \quad (1.5)$$

が成立する。一般に重力の位置エネルギー  $mgx$  やバネのエネルギー  $\frac{1}{2}kx^2$  をポテンシャルエネルギーという。これらは、その位置のみによって決まるエネルギーである。

## 1.2 熱エネルギー

エネルギーの別の形態として熱エネルギーがある。温度および熱エネルギーの本性については後で考えることにして、はじめにすでによく知っている熱現象について整理しておこう。

「水 1 g の温度を 1°C 上昇させるのに必要な熱エネルギーを 1 カロリー (cal)」と約束する。熱エネルギーを熱量、ときには熱ということもある。同じ 1 g の物質に同じ熱量を与えても、物質によって、また物質の状態 (温度, 圧力, その他の状態など) によって温度を 1°C 上昇させるのに必要な熱量は違う。

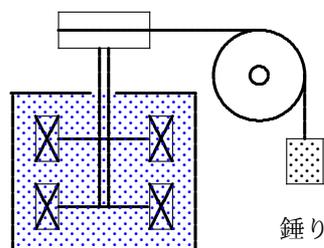
単位質量の温度を 1°C 上昇させるのに必要な熱量を比熱という。したがって比熱は温度, 圧力, その他の条件で変わり得る。液体の水であっても, 0°C の水か, 20°C の水かによって違うし, 圧力によっても違う。しかしあまり大きな違いがないので, ここではおよそその値として, 1 cal を用いる, すなわち水の比熱を 1 cal/°C g としておく。

物体を暖めることができる熱エネルギーに対して, 運動エネルギーや位置エネルギーなどを力学的エネルギーという。これらのエネルギーは相互に変換可能である。

図のように錘りによって水車を回し, 錘りの位置エネルギーの減少分を水の温度上昇に変えることができる。これから

「4.1855kJ が 1kcal に相当する」

ということが知れる。逆に熱せられた物体から熱を取り出して仕事に変える (熱機関) こともできる。こうして力学的エネルギーと熱エネルギーは相互に変換できるという意味で同等であることが知れる。



比熱は物質によって, また条件によって変わる。微小熱量  $\Delta Q$  を比熱  $c$ , 質量  $m$  の物体に与えたとき, 温度が  $\Delta T$  だけ上昇したとすると

$$\Delta Q = mc\Delta T \quad (1.6)$$

となる。常温での水の場合  $c = 1\text{cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{g} = 4.1855\text{kJ}/^\circ\text{C} \cdot \text{kg}$  である。

熱エネルギーは高温部から低温部に伝わる (熱伝達)。質量  $m_1$ , 温度  $T_1$  の物体 (液体, 固体でもよい) と質量  $m_2$ , 温度  $T_2$  の物体が接触しているとすると, いま  $T_1 < T_2$  とすると, 接触面を通して熱  $Q$  が流れ, 全体として温度  $T_3$  になったとする。

物質の比熱を  $c[\text{kcal}/^\circ\text{C} \cdot \text{kg}]$  とすると,  $m_1$  が  $m_2$  から得た熱エネルギー  $Q$  は  $cm_1(T_3 - T_1)$ ,  $m_2$  が  $m_1$  に与えた熱量は  $cm_2(T_2 - T_3)$  でこれらが等しいはずだか

$$Q = cm_1(T_3 - T_1) = cm_2(T_2 - T_3)$$

$$\text{これより } T_3 = \frac{m_1T_1 + m_2T_2}{m_1 + m_2}, \quad Q = c \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} (T_2 - T_1)$$

となる。

熱が十分伝達してもはやこれ以上変化しない状態を熱平衡状態という。熱伝達の速さは複雑で簡単ではないが, 固体の中などのように条件が一定で変化しない場合はだいたい温度勾配に比例して熱エネルギーが流れることがわかる。したがって  $\Delta t$  の間に面積  $A$  に垂直な方向に流れる熱量  $\Delta Q$  はその方向の温度勾配  $\frac{dT}{dx}$  によって

$$\Delta Q = \kappa A \times \frac{dT}{dx} \times \Delta t \quad (\text{フーリエの法則}) \quad (1.7)$$

となる。負号 (-) は熱伝達が高温部から低温部に、すなわち温度勾配と逆向きに起こることを表している。 $\kappa$  は熱伝導率といわれ、金属などでは大きく、ガラスや水、空気は小さくなる。気体の熱伝導の原理については (1.39) に記す。しかし、液体や気体では混合を通して熱平衡になることが多い。以下にいくつかの物質の熱伝導率を掲げておく。

熱伝導率  $\kappa$  [W/m·°C]

| 材料         | $\kappa$ | 材料  | $\kappa$ | 材料 | $\kappa$ |
|------------|----------|-----|----------|----|----------|
| 金属 (25 °C) |          |     |          |    |          |
| アルミ        | 238      | 銅   | 397      | 金  | 314      |
| 鉄          | 79.5     | 鉛   | 34.7     | 銀  | 427      |
| 気体 (20 °C) |          |     |          |    |          |
| 空気         | 0.0234   | 水素  | 0.172    | 酸素 | 0.0238   |
| ヘリウム       | 0.138    | 窒素  | 0.0234   |    |          |
| 非金属 (およそ)  |          |     |          |    |          |
| アスベスト      | 0.08     | ガラス | 0.8      | 氷  | 2        |
| コンクリート     | 0.8      | ゴム  | 0.2      | 木  | 0.08     |

毎秒 1 t (1 トン=1000kg) の水が 100m の高さから地面に落下しているとする。空気の抵抗などがなく自由落下するとし、地上では運動エネルギーが全て熱に変換され、それが全て水の温度上昇に使われたとする。

100m, 1t の水の位置エネルギーは

$$mgh = 1000\text{kg} \times 9.8\text{m/s}^2 \times 100\text{m} = 980000 \text{ J} = 980 \text{ kJ}$$

となるが、これがすべて熱エネルギーに代わるから落下後の水は

$$980 / 4.1855 \text{ kcal} = 234.1 \text{ kcal}$$

の熱が加えられたことになる。したがって 1kg 当たりの水には

$$234.1/1000 \text{ kcal} = +0.2341\text{kcal}$$

の熱が加えられたことになる。あるいは 1g 当たりの水に対しては 0.234cal の熱が加えられたことになる。したがって水は

$$+0.234 \text{ °C の温度上昇}$$

となる。これは意外に少なく感じられるだろう。熱エネルギーは感覚的な評価と比べて大きな量であることがわかる。

電気では単位時間の仕事 (仕事率) の単位としてワット (W) が使われる。

$$\text{「 } 1\text{W} = \text{毎秒 } 1\text{J の仕事} = 1\text{J/s} \text{」}$$

と定義される。毎秒 1t の水の 100m の高さからの落下は

$$980 \text{ kJ} / 1 \text{ 秒} = 980 \text{ kW}$$

に相当する。もしこれが全て水車を回し、発電機を通して電力に変換されるとすると 980kW の発電所ができる。これは数百世帯の電力になる。現実にはそう話ほうまく行かないが。

熱は物質の温度を上昇させるが、それだけでなく物質の状態 (相) も変化させる (詳細は 4 章)。固体、液体、気体と変わる (相変化する) ときには熱の出入り (潜熱) がある。固体が液体へ相変化するときの変化を融解といい、その潜熱を融解熱、液体が気体に変化することを気化、その潜熱を気化熱という。

気体の場合、加熱の条件、すなわち体積を一定として加熱するのか、圧力を一定にして加熱するのかなど温度変化の条件が異なると比熱が大きく変わる。詳細は後の検討を待つことにして、以下に気体を除くいろいろな物質の比熱と相変化の潜熱を掲げておく。

25°C, 大気圧における比熱  
(J/°C · kg)

| 物質    | 相  | 比熱   |
|-------|----|------|
| 鉄     | 固体 | 448  |
| 銅     | 固体 | 387  |
| 金     | 固体 | 129  |
| 銀     | 固体 | 234  |
| アルミ   | 固体 | 900  |
| 鉛     | 固体 | 234  |
| 真鍮    | 固体 | 380  |
| ガラス   | 固体 | 837  |
| エタノール | 液体 | 2400 |
| 水銀    | 液体 | 140  |
| 水     | 液体 | 4186 |

融解熱および気化熱  
(°C, J/kg)

| 物質    | 融解点     | 融解熱                | 沸点      | 気化熱                |
|-------|---------|--------------------|---------|--------------------|
| ヘリウム  | -279.65 | $5.23 \times 10^3$ | -268.93 | $2.09 \times 10^4$ |
| 窒素    | -209.97 | $2.55 \times 10^4$ | -195.81 | $2.01 \times 10^5$ |
| 酸素    | -218.79 | $1.38 \times 10^4$ | -182.07 | $2.13 \times 10^5$ |
| エタノール | -114    | $1.04 \times 10^5$ | 78      | $8.54 \times 10^5$ |
| 水     | 0.00    | $3.33 \times 10^5$ | 100.00  | $2.26 \times 10^6$ |
| 硫黄    | 119     | $3.81 \times 10^4$ | 444.60  | $3.26 \times 10^6$ |
| 鉛     | 327.3   | $2.45 \times 10^4$ | 1750    | $8.70 \times 10^5$ |
| アルミ   | 660     | $3.97 \times 10^5$ | 2450    | $1.14 \times 10^7$ |
| 銀     | 960.80  | $8.82 \times 10^4$ | 2193    | $2.33 \times 10^6$ |
| 金     | 1063.00 | $6.44 \times 10^4$ | 2660    | $1.58 \times 10^6$ |
| 銅     | 1083    | $1.34 \times 10^5$ | 1187    | $5.06 \times 10^6$ |

気体だけでなく、液体や固体でも温度変化によって体積が変化する。等方的で一樣な長さ  $l$  の物質を十分小さな温度変化  $\Delta T$  をさせたとき、長さが  $\Delta l$  だけ変化したとすると

$$\Delta l = \alpha' l \Delta T \quad (1.8)$$

が成り立つ。比例定数  $\alpha'$  は線膨張係数という。  $\alpha' = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$  だから、 $\alpha'$  の単位は/°Cである。同様に体積は

$$\Delta V = \alpha V \Delta T \quad (1.9)$$

だけ変化する。 $\alpha$  は体積膨張係数という。1辺の長さ  $l$ 、したがって体積  $V = l^3$  の立方体を考えれば

$$\Delta V = (V + \Delta V) - V = (l + \Delta l)^3 - l^3 = 3l^2 \Delta l + \dots$$

となるが、 $\Delta l = l \alpha' \Delta T$  より

$$\Delta V/V = 3\Delta l/l + \dots = 3\alpha' \Delta T + \dots$$

$\Delta l$  が十分小さいから  $\dots$  の部分は無視でき、 $\alpha = 3\alpha'$  が成り立つ。

以下にいくつかの物質の膨張係数を掲げておく。

室温における線膨張係数

$\alpha' [(\text{°C})^{-1}]$

| 材料  | 膨張係数                | 材料     | 膨張係数                |
|-----|---------------------|--------|---------------------|
| アルミ | $24 \times 10^{-6}$ | 真鍮     | $19 \times 10^{-6}$ |
| 銅   | $17 \times 10^{-6}$ | 普通のガラス | $9 \times 10^{-6}$  |
| 鉛   | $29 \times 10^{-6}$ | 鉄      | $11 \times 10^{-6}$ |

室温における体積膨張係数

$\alpha [(\text{°C})^{-1}]$

| 材料     | 膨張係数                  |
|--------|-----------------------|
| エタノール  | $1.12 \times 10^{-4}$ |
| ベンゼン   | $1.24 \times 10^{-4}$ |
| ガソリン   | $9.6 \times 10^{-4}$  |
| 0°Cの空気 | $3.67 \times 10^{-3}$ |

### 1.3 衝突によるエネルギーの授受, 熱平衡

鉛直下方向に  $x$  軸を考え、 $t = 0$  で  $x = 0$  にある物体を静かに放すとする。 $t_1$  後に速さ  $v_1$ 、 $t_2$  後に速さ  $v_2$  になっていたとする。物体に作用する力は重力  $f = mg$  で一定である。したがって  $ft_1 = mgt_1 = mv_1$ 、同様に  $ft_2 = mv_2$  となる。したがって  $t_1$  と  $t_2$  の間  $t = t_2 - t_1$  では  $mv_2 - mv_1 = ft$  の関係がある。すな

わち時間間隔  $t$  の間に物体に力  $f$  が作用すると、物体の  $mv$  は  $mv_2 - mv_1$  だけ変化することがわかった。 $mv$  は運動量と呼ばれる物理量で、運動する物体の運動の規模を表す量で、質量、速さ（速度）の積である。同じ速さでも質量が大きいほど、また同じ質量でも速さが速いほど運動量は大きいという感覚と一致する。速度はベクトル量だから運動量  $p$  もベクトル量である。

$$p = mv$$

力もベクトル量であり、これを時間間隔  $t$  だけ作用させたとき  $ft$  を力積という。したがって、 $mv_2 - mv_1 = ft$  は重力の場合、運動量の変化は力積に等しい、ということが出来る。力は一般に時間とともに変化する。したがって力が一定と見なす時間間隔  $\Delta t$  について

$$\Delta p = f \Delta t \quad (1.10)$$

といえる。これは「運動量の変化は力積に等しい」という一般的な法則にまとめられる。十分に時間間隔を小さくし、その極限では

$$\frac{dp}{dt} = f \quad (1.11)$$

が成り立つ。これがニュートンの運動の第2法則である。順序として、力学の基礎方程式 (1.11) を出発点に力学を展開し、その後に熱学が続くのであるが、物事の認識には逆の順序もあり得て、ここでは不十分な力学の理解の段階のもとで熱学に取り組み始めたのである。

さて、質量  $m_1, m_2$  の2つの物体が速度  $v_1, v_2$  で直線上を運動しているとする。

ここでは簡単のため1次元の運動を議論する。いま仮に物体1が進行方向の前方にある物体2に衝突して、それぞれの速度が  $v'_1, v'_2$  になったとする。



その際、物体1は物体2から力  $-f$  を時間幅  $\Delta t$  の間受けたとすると、運動量の変化は力積に等しく  $m_1 v'_1 - m_1 v_1 = -f \Delta t$  が成り立つ。一方物体2は物体1から同じ大きさで逆向きの力  $f$  を受け（作用反作用の法則）、運動量の変化は  $m_2 v'_2 - m_2 v_2 = f \Delta t$  となる。よって  $m_1 v'_1 - m_1 v_1 = -(m_2 v'_2 - m_2 v_2)$  となる。したがって

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2 \quad (1.12)$$

が成り立つ。これは衝突の前後で運動量の総和が変化しないことを表している。この法則は (1.10) あるいは (1.11) と作用反作用の法則のみに基づいており、広汎に成り立つ。一方衝突の際、運動エネルギーの総和はどう変化するだろうか。

エネルギーは仕事をする能力の表現であった。衝突でそれが何も失われないとすると（位置エネルギーは無視できるとする）

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2 \quad (1.13)$$

が成り立つことが予想される。衝突は一般に物体を变形し、音や熱の形でエネルギーを散逸する。したがって (1.13) が成立するのはかなり特殊な条件が要求される。

(1.13) と (1.12) を変形すると

$$m_1 (v'_1 - v_1)(v'_1 + v_1) = -m_2 (v'_2 - v_2)(v'_2 + v_2)$$

$$m_1 (v'_1 - v_1) = -m_2 (v'_2 - v_2)$$

となるが、 $v'_1 \neq v_1$  かつ  $v'_2 \neq v_2$  を仮定して、上段の式を下段の式で割ると

$$v'_1 + v_1 = v'_2 + v_2 \quad (1.14)$$

が得られる。 $v'_1 = v_1$  あるいは  $v'_2 = v_2$  は衝突が起こらないときに対応している。したがって衝突が発生し、運動エネルギーが保存するとすると

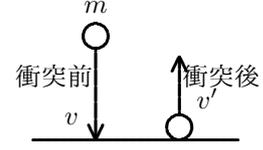
$$e = -\frac{v'_2 - v'_1}{v_2 - v_1} = 1 \quad (1.15)$$

が成立することになる。ここで  $e$  は反発係数である。

反発係数は質点  $m$  が不動の壁に垂直に速度  $v$  で衝突して、衝突後速度  $v'$  で離れていったとき次の式で定義されるものと同じである。

$$e = -\frac{v'}{v}$$

速度  $v$  と速度  $v'$  は符号が逆であるから負号 (-) をつけてある。マジックボウルのコンクリートの床との衝突では  $e$  はかなり 1 に近い。



反発係数が 1 の時、完全弾性衝突という。したがって運動エネルギーが保存するときは完全弾性衝突していることになる。勿論逆に完全弾性衝突するときは運動エネルギーの総和は衝突の前後で変化しない。完全弾性衝突するとして、(1.12), (1.14) から衝突後の速度が求められる。

$$v'_1 = \frac{1}{m_1 + m_2} \{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2v_2\} \quad (1.16)$$

衝突によって粒子  $m_1$  が得た運動エネルギー  $\Delta\epsilon_1$  は

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_1 &= \frac{1}{2}m_1v_1'^2 - \frac{1}{2}m_1v_1^2 \\ &= \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[ \frac{1}{2}m_2v_2^2 + \frac{m_1 - m_2}{2}v_1v_2 - \frac{1}{2}m_1v_1^2 \right] \end{aligned} \quad (1.17)$$

各分子はそれぞれ独立に運動している。1 分子の平均運動エネルギーを  $\bar{\epsilon}$  とすると、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \quad (1.18)$$

となる。 $\sqrt{\overline{v^2}}$  を平均 2 乗速度といい、平均的な速さの指標である。(1.17) を分子 2 について平均し、さらに分子 1 について平均すると

$$\overline{\Delta\epsilon_1} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} (\bar{\epsilon}_2 - \bar{\epsilon}_1) \quad (1.19)$$

となる。分子 2 が容器の壁面を構成している分子であれば、平均的に分子 1 は壁と衝突するたびに  $\overline{\Delta\epsilon_1}$  のエネルギーを得る。もし  $\bar{\epsilon}_2 > \bar{\epsilon}_1$  ならば、分子 1 のエネルギーは増加し、 $\bar{\epsilon}_2 < \bar{\epsilon}_1$  ならば分子 1 のエネルギーは減少する。すなわち、衝突によって容器内の分子 1 には壁の分子の平均の運動エネルギーに近づく方向にエネルギーが流れる。

また分子 1 も分子 2 も同じ容器の中にある異なる種類の分子を表しているならば、分子 1 と分子 2 の衝突は平均的にそれぞれの運動エネルギーの大きい方から小さい方へエネルギーが移る。こうして容器の中の分子と壁面の物質を構成している分子、容器の中の分子と同じ容器の中の他の種類の分子とは、平均的な運動エネルギーの大きい方から小さい方へエネルギーが流れ、最後に同じ平均的な運動エネルギーを持つようになる。これは気体と壁面、2 種類の気体の混合などにおいて、高温物体から低温物体への熱の流れがあり、最後に同じ温度になることと対応している。したがって温度は平均的な分子の運動エネルギーと深く結びついていることがわかる。温度は構成分子の運動の激しさを表現する指標だと解することができる (より厳密には後で再度温度を定義し直す)。こうして平均的なエネルギーの流れがなくなることを熱平衡 (thermal equilibrium) という。したがって熱平衡では温度が決定される、といえる。そこで簡単に

$$\bar{\epsilon} = cT, \quad c: \text{constant} \quad (1.20)$$

によって温度  $T$  を決めるとする。熱平衡では異なる分子について  $\bar{\epsilon}$  が等しく、温度が同じであるから定数  $c$  は共通の値となる。

## 1.4 気体の圧力と体積

0°C 1 気圧、体積 22.4m<sup>3</sup> の気体のヘリウムがある。これに含まれる分子の数をアボガドロ数  $N_0$  という。またこれだけの物質を 1kmol という。すなわち

$$N_0 = 6.022 \times 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$$

である。いま 1 辺  $l$  の立方体の容器の中にアボガドロ数  $N_0$  の分子があるとする。分子の質量を  $m$ 、速度を  $(v_x, v_y, v_z)$  とし、 $x$  軸に垂直な面との衝突を考える。面との完全弾性衝突として、分子の衝突の前後での  $x$  軸方向の運動量の変化は、1 回の衝突で

$$(-mv_x) - mv_x = -2mv_x$$

である。1 つの面には微小時間  $\Delta t$  に  $v_x \Delta t / 2l$  回の衝突が起こる。したがって  $N_0$  個の分子について  $\Delta t$  の間に 1 つの面での運動量の変化は

$$-2mv_x \times v_x \Delta t / 2l \times N_0 = -N_0 m v_x^2 \Delta t / l$$

となる。「運動量の変化は力積に等しい (1.10)」から、分子が壁面から受ける力は  $-f = -N_0 m v_x^2 / l$  となり、逆に面が分子の衝突によって受ける力  $f$  は

$$f = N_0 m v_x^2 / l$$

となる。 $v_x$  は各分子によって異なるが、分子の速さとは  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  の関係があり、平均すると、 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ 、また  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$  だから  $\overline{v_x^2} = \overline{v^2} / 3$  となる。したがって

$$f = \frac{N_0}{3} m \overline{v^2} / l \tag{1.21}$$

となる。 $l^3 = V$  は立方体の体積だから、面に対する圧力  $p$  は

$$p = \frac{f}{l^2} = \frac{1}{3} \frac{N_0}{V} m \overline{v^2} \tag{1.22}$$

となる。平均運動エネルギー (1.18) を用いると

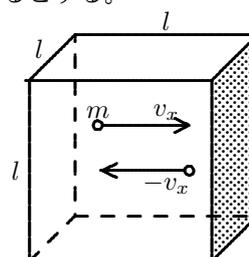
$$pV = \frac{2}{3} N_0 \bar{\epsilon} \tag{1.23}$$

となる。平均運動エネルギーは温度と (1.20) の関係があったから

$$pV = \frac{2}{3} N_0 c T$$

となるが、 $\frac{2}{3} N_0 c = R$  とおくと、 $R$  も普遍定数であり

$$pV = RT \tag{1.24}$$



となる。ここで  $R$  を

$$R = 8.314 \times 10^3 \text{ J/K} \cdot \text{kmol} \quad (1.25)$$

と定めたとき、 $T$  は絶対温度 (単位は K: ケルビン) になり、摂氏温度  $t$  °C と  $T[\text{K}] = 273.15 + t[^\circ\text{C}]$  の関係がある。 $R$  はガス定数といわれている。1 分子当たりの平均運動エネルギーは  $\bar{\epsilon} = cT = \frac{3R}{2N_0}T$  となる。

Boltzmann 定数

$$k = R/N_0 = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.26)$$

を用いると

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \quad (1.27)$$

となる。1kmol の分子の運動エネルギーは

$$E = N_0\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}RT \quad (1.28)$$

となる。(1.24) は平衡状態での物理量  $p, V, T$  の関係を与えている。状態が決まると決まる量を状態量という。 $p, V, T$  は状態量である。状態量の間を関係を与える式を状態方程式という。(1.24) は各分子が衝突して平衡状態に達しているが、分子の大きさを考えず全く独立に並進運動しているというモデルから導いた  $p, V, T$  の関係であり、「理想気体の状態方程式」といわれている。

以上の議論は、気体をヘリウムと想定していたが、温度の定義式 (1.20) 中の定数  $c$  や理想気体の状態方程式 (1.24) に分子を区別する量 (分子量など) が含まれていない。このことはアボガドロ数だけでなく、あらためてガス定数が不変量であることを意味している。

温度目盛りが決まった段階で、二三の事実を確認しておこう。

はじめに、圧力の単位について復習しておこう。

圧力 (pressure) は単位面積を垂直に押す力だから

$$1\text{Pa(Pascal)} = \frac{1\text{N}}{1\text{m}^2}$$

で定義される。1Pa は日常の尺度としては小さすぎるから、

$$1\text{hPa(ヘクトパスカル)} = 100\text{Pa}, \quad 1\text{MPa} = 10^6\text{Pa}, \quad 1\text{気圧} = 1013\text{hPa} = 0.1013\text{MPa}$$

なども良く用いられる。

圧力は運動量の交換を通してのみ発生するのではない。一定の外場—重力場—を考え、理想気体を想定すると、高度  $z$  について

$$\Delta p = -\rho g \Delta z, \quad \rho = Mp/RT : \text{質量密度}, \quad M : \text{分子量} \quad (1.29)$$

だけの圧力変化があることを知っている。水深での水圧を計算するときと同じであるが、密度が圧力によって、したがって高度  $z$  によって変化するところが違う。 $T$  を一定として、これを積分し、 $p(0) = p_0$  すると

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right) \quad (1.30)$$

となる。この式は空気の組成が高度によって変更しないこと、温度が高度で変化しないこと、さらにもっと一般的に大気は熱平衡状態であることを前提としている。大気は平衡状態にあるのではなく、常に熱放射状態にあり、高度によって温度も変化している。100m 上昇すると 1°C 温度は低下する、などはこの式の中には含まれない。しかし、狭い範囲では、この式は高度によって圧力が指数関数的に低下することを示している。我々にとって大事なことは、外場も圧力に関係しているということである。

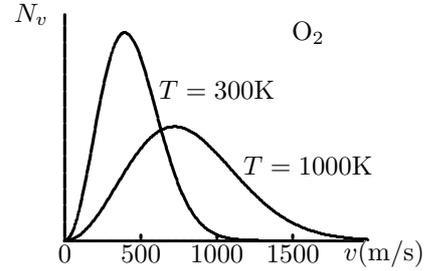
気体分子は平均して高速で運動しているがすべてが同じ速さで運動しているのではなく、確率的に決まった分布をしている。

James C. Maxwell は  $N$  個の分子の速度分布が

$$N_v dv = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (1.31)$$

であることを導いた (Maxwell の速度分布則)。これは (1.27) が成り立つように、すなわち

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 N_v dv / N = \frac{3kT}{2} \quad (1.32)$$



を満たすようにしてある。

式 (1.31) を簡単に導いておこう。等方的な速度分布を仮定し、速度の各成分の分布は他の成分と独立と考えて、

$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v^2) v^2 dv d\Omega = g(v_x) g(v_y) g(v_z) v^2 dv d\Omega$ ,  $\Omega$  は速度ベクトルの立体角と置いてみる。ここで関数

$$\log g(v_x) = \psi(v_x), \log g(v_y) = \psi(v_y), \log g(v_z) = \psi(v_z), \log f(v^2) = \phi(v^2)$$

を定義すると、

$$\phi(v^2) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \psi(v_x) + \psi(v_y) + \psi(v_z)$$

となるから、

$$\frac{d\phi(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{2v_x} \frac{d\psi}{dv_x} = \frac{1}{2v_y} \frac{d\psi}{dv_y} = \frac{1}{2v_z} \frac{d\psi}{dv_z}$$

と表され、 $\frac{d\phi(v^2)}{dv^2}$  は定数、すなわち  $\psi(v_x)$  は  $v_x^2$  の 1 次関数となる。したがって

$$\psi(v_x^2) = -\alpha v_x^2 + \beta, \quad g(v_x) = \text{const.} \times e^{-\alpha v_x^2}, \quad f(v^2) = \text{const.} \times e^{-\alpha v^2}$$

そこで、 $N$  粒子について、規格化して

$$N = \iiint f(v^2) dv_x dv_y dv_z = \text{const.} \times \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \quad \text{より} \quad f(v^2) = N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}$$

平均 2 乗速度を一致させて (1.32),

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} m \iiint v^2 f(v^2) dv_x dv_y dv_z / N = \frac{1}{2} m \times N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \times 4\pi \int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv / N = \frac{3}{4} \frac{m}{\alpha} = \frac{3}{2} kT$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT} \quad \text{したがって} \quad f(v^2) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

このいかにも「怪しげ」な考察から得られた結論 (1.31) は、統計力学 (統計力学メモ 参照) での明白な議論によって保証されている。天才 Maxwell のなせる技である。

平均の速さを  $\bar{v} = \int_0^\infty v N_v dv / N = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ , 分布のピークの速さ ( $\frac{\partial N_v}{\partial v} = 0$  より得られる) を  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

とすると

$$v_m : \bar{v} : \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.41 : 1.60 : 1.73$$

であり、分子の速さの指標としてはどれを用いても大差ないことがわかる。

平均 2 乗速度  $\sqrt{v^2}$  は

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_0 m}} \quad (1.33)$$

となる。

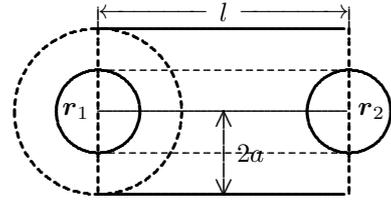
常温 (15°C) の酸素  $O_2$  の平均 2 乗速度は、 $T = 273 + 15 = 288K$ , 酸素の分子量は 32 だから 1kmol の質量  $N_0 m = 32kg$  を用いると、

$\sqrt{v^2} = 473 \text{ m/s}$  となる。 $\sqrt{v^2}$  は (1.33) より分子量の平方根に反比例するから、軽い気体ほど速く運動していることがわかる。

各分子は他の分子と衝突を繰り返す。分子が次の衝突をするまでに進む平均の距離を平均自由行程という。

いま、粒子1が静止している粒子2に衝突するには、粒子1の運動によって粒子2の中心が半径  $2a$  の円筒に入ったときであるから粒子1が動いた距離  $l$  は、粒子密度を  $\rho (= N/V)$  とすると

$$\frac{1}{\pi(2a)^2 l} = \rho, \quad \text{したがって} \quad l = \frac{1}{4\pi a^2 \rho}$$



となる。しかし、粒子2も運動しており、これは相対座標  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  についてのことである。 $\sqrt{v^2} = \sqrt{2}\sqrt{v_1^2}$  より粒子1は1回の衝突当たりその間、平均的に  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  倍長く動いたことになる。したがって平均自由行程  $\lambda$  は

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^2 \rho} \quad (1.34)$$

となる。したがって分子は単位時間に  $\sqrt{v^2}/\lambda$  回の衝突をすることになる。

1kmolの常温 (15°C), 1気圧の酸素  $O_2$  では,  $V = 22.4\text{m}^3$ ,  $\rho = N_0/V$ ,  $a = 2 \times 10^{-10}\text{m}$  を用いると

$$\lambda = \frac{22.4}{4\sqrt{2}\pi \times 4 \times 10^{-20} \times 6.0 \times 10^{26}} \approx 5.2 \times 10^{-8} \text{ m}$$

1粒子の単位時間当たりの衝突回数は  $\sqrt{v^2}/\lambda \sim 9 \times 10^9$  回/sec となる。

単位時間に非常に多くの回数だけ衝突が発生することを根拠に、マクロに見た系全体が瞬時に平衡状態に達する、とは言えない。これには系内で熱や運動量、粒子がマクロにどう移動する(伝達される)かをもう少し考察しなければならない。熱についてはすでに熱伝達に対するフーリエの法則(1.7)を見た。

面積  $A$  の面を通して接している2つの面の一方が他方の面に面に平行な方向 ( $x$  軸方向) に加える力は、面積  $A$  と面に平行な速度 ( $v_x$ ) の面に垂直な方向 ( $y$  軸方向) の微分に比例すると考えられる。(面に垂直な方向の力は圧力である)。単位面積で表現すると

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{粘性に関するニュートンの法則}) \quad (1.35)$$

この法則に従う流体をニュートン流体という。 $\mu$  は粘性係数である。

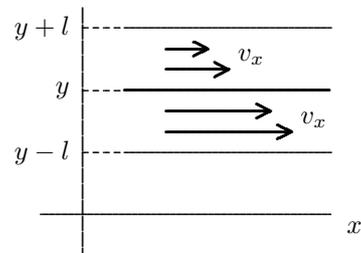
気体の分子を完全弾性衝突する質点とするモデル(単原子分子を近似)で、熱伝達(1.7)の伝導係数  $\kappa$  や粘性係数  $\mu$  を考察してみよう。

気体の平均速度は  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  であった。任意の単位面積の片方の面に分子が衝突する頻度は  $Z = \frac{1}{4}\rho\bar{v}$  である。分子が面に衝突する直前の分子同士の衝突までの距離の平均は  $l = \frac{2}{3}\lambda$  と考えられるから

$$\begin{aligned} \tau_{yx} &= Zmv_x|_{y-l} - Zmv_x|_{y+l} = -2Zml \frac{dv_x}{dy} \\ &= -\frac{1}{3}\rho m \bar{v} \lambda \frac{dv_x}{dy} \end{aligned} \quad (1.36)$$

となる。これを(1.35)に対応させると

$$\mu = \frac{1}{3}\rho m \bar{v} \lambda = \frac{2}{6\pi^{3/2}} \frac{\sqrt{mkT}}{a^2} \quad (1.37)$$



となる。同様に単位面積、単位時間当たりの熱伝達  $q_y$  は

$$\begin{aligned} q_y &= Z \frac{1}{2} m \bar{v}^2|_{y-l} - Z \frac{1}{2} m \bar{v}^2|_{y+l} = \frac{3}{2} k Z (T_{y-l} - T_{y+l}) \\ &= -\frac{1}{2} k \rho \bar{v} \lambda \frac{dT}{dy} \end{aligned} \quad (1.38)$$

となり、伝導係数  $\kappa$  は次のようになる。

$$\kappa = \frac{1}{2} \rho \kappa \bar{v} \lambda = \frac{1}{4a^2} \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \quad (1.39)$$

上記の常温 (15 °C), 1 気圧の酸素 O<sub>2</sub> では,

$$\kappa = 0.004 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

となり、計測値  $\kappa = 0.027 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とかなりずれる。

(1.39) は熱伝達や粘性を精度良く表していない。分子間に働くもう少しリアルな相互作用 (Lennard-Jones potential) を用いて散乱を計算するとよく計測値を再現することがわかっていく。伝導係数  $\kappa$  は

$$\kappa = (c_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M}) \mu, \quad M: \text{分子量}, \quad c_p: \text{定圧比熱} \quad (1.40)$$

で粘性係数  $\mu$  と結びついている。

温度伝導率  $c$  は,  $c = \frac{\kappa}{c_v \rho}$ , ( $c_v$ : 比熱,  $\rho$ : 密度) であり, 系の温度分布は, マクロな流れや渦などの運動がないとき, この  $c$  を係数とする熱伝導方程式 (1次元では  $\frac{\partial T}{\partial t} = c \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ ) にしたがって平衡状態に近づく。

(厚さ 10cm の 15 °C の空気の平板を 0 °C で冷却すると対流がないとして約 20 秒で中心付近の温度が 7.5 °C になる程度である。「応用数学 II メモ参照」)

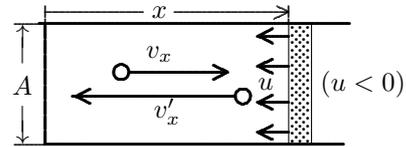
多くの場合, 系の平衡状態への移行は巨視的な運動と微視的な運動の両方を通して実現する。

これ以上は系内での熱伝達や圧力などの応力の伝達およびその機構には立ち入らないでおこう。系の非平衡状態から平衡状態への移行は自発過程であることが重要であり, その時間スケールには関心を示さないことにする。

## 1.5 体積変化によるエネルギーの流れ

四角柱状の筒の中に 1kmol ( $N_0$  個の分子) の気体が入っていたとする。その 1 面をピストンとして体積が減少する方向にガスを閉じこめたまま移動させたとする。

筒の断面積を  $A$ , 長さを  $x$  とし,  $x$  を速度  $u$  ( $u < 0$ ) で微小時間  $\Delta t$  の間に  $\Delta x$  ( $\Delta x < 0$ ) だけ変化させたとする。ガスの体積  $V = Ax$  は  $\Delta V = A\Delta x = Au\Delta t$  だけ変化した。



ガスの分子の速度  $\mathbf{v}$  の  $x$  成分  $v_x$  はピストンの分子と衝突して  $v'_x$  になったとする。ピストンの分子の平均速度は  $u$  だから, 弾性衝突を仮定すると (1.14) と同じ関係が成立し,  $v'_x + v_x = u + u$  となる。よって  $v'_x = -(v_x - 2u)$  である。したがって, 衝突によって  $v_y, v_z$  は変化しないから, 気体の分子の運動エネルギーの変化は

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2} m (v_x - 2u)^2 - \frac{1}{2} m v_x^2 \approx -2m v_x u$$

となる。ここに面の移動速さ  $|u|$  は分子の速さ  $v$  に比べて無視できるとした。1kmol の分子について、微小時間  $\Delta t$  に面に衝突する回数は  $v_x \Delta t / 2x \times N_0$  だから、気体の運動エネルギーの変化は

$$\Delta E = -2mv_x u \times v_x \Delta t / 2x \times N_0 = -\frac{N_0}{Ax} m v_x^2 A u \Delta t$$

気体の粒子密度を  $\rho = N_0/V$  とし、気体分子について平均すると (1.21) と同様に

$$\Delta E = -\frac{\rho}{3} m \overline{v^2} A u \Delta t \quad (1.41)$$

となる。圧力  $p$  は (1.22) だから

$$\Delta E = -p A u \Delta t = -p \Delta V \quad (1.42)$$

となる。気体の運動エネルギーは気体の圧縮 ( $\Delta V < 0$ ) によって増大する。 $-p \Delta V$  は外部から気体を圧縮するのに使われた仕事であり、したがって気体に流入したエネルギーである。 $\Delta W = p \Delta V$  を体積仕事という。

$$dW = p dV \quad (1.43)$$

と定義すると、これは気体から外部に仕事として流出するエネルギーを表すことになる。このとき  $\Delta E = -\Delta W$  と表せ、気体の運動エネルギーの増加は仕事として流入したエネルギーに等しい、といえる。

1kmol の常温 (15°C)、1気圧の酸素が圧力一定で体積が2倍に膨張したとする。

はじめの体積  $V = 22.4\text{m}^3$ 、圧力は  $p = 1$  気圧  $= 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  だから

$$W = p(2V - V) = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.4\text{m}^3 = 2270\text{kJ}$$

の仕事を外界にしたことになる。ここでは気体の圧力を一定として計算したが、一般に気体は膨張の過程で温度、圧力が変化する。したがって系が外部にする仕事  $W$  は一般に、微小仕事  $dW = p dV$  を系の状態変化を考慮しながら積分しなければならない。

ここでは気体のエネルギーを並進の運動エネルギーに限定して考察したが、気体の持っているエネルギーにはその他の形態、回転や振動のエネルギー、化学的結合エネルギーなども持っている。これらを総称して内部エネルギーという。内部という意味は気体全体の並進や回転などの運動エネルギーや重力に対する位置エネルギーなどを除外することを意味している。より複雑な系では、たとえば電場や磁場のエネルギーなども内部エネルギーに含める。内部エネルギーは状態が決まれば決まる物理量であり、状態量である。以後内部エネルギーを  $U$  で表す。したがって、(1.41) で用いたエネルギー  $E$  は  $U$  と置き換えられる。

気体の内部エネルギーの変化はここで考察した仕事  $W$  によって行われたが、すでに壁面分子との衝突によって、熱という形でエネルギーが移動し内部エネルギーが変化することも見た。気体に流入する熱エネルギーを  $Q$  と表すとすると、内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = Q - W \quad (1.44)$$

と表せる。仕事  $W$  の定義は西山、梶川先生のテキスト「熱学」と符号が逆になっている。ここでは他のテキストを利用するときの便宜のため伝統にしたがった。(1.44) はエネルギー保存則を表している。

## 第2章 第1法則

### 2.1 熱力学第1法則

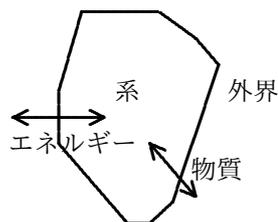
我々が日常直接に目にしたり、触れたりする物質は非常に多くの分子、原子の集まりであり、それら一つ一つの粒子の状態を観測するのではなく、それらが集まって示す集団を観測している。代表として集団の粒子の数をアボガドロ (Avogadro) 数  $N_0$  にとると、それだけの物質の量は 1 kmol といい、その分子の分子量に kg をつけた質量になる。

$$N_0 = 6.022 \times 10^{26} \text{kmol}^{-1} \quad (2.1)$$

例えば酸素  $\text{O}_2$  の分子量は 32 だから、酸素の 1kmol の質量は 32kg である。したがって 1g の酸素は  $2 \times 10^{22}$  個の酸素分子を含む。粒子 1 個 1 個は力学の法則にしたがって運動しており、物質の性質も論理的にはそれらを解いて決定できると思われるが、その数が余りにも膨大であるため、実行することは現実的に困難であろう。また数値的にそれらを解いたとしても、ただ数値が存在するだけでその物質を理解したとはとうてい言えない。それでは各粒子の運動から物質の特性を理解することが出来ないかという、そうではない。個々の粒子の運動にたいして統計的な処理を行えば、各粒子の運動を解かなくても有用な集団の特性を理解することができる。個々の粒子の運動に注目した見方を微視的 (microscopic)、簡単にミクロな視点という。また集団に注目した視点を巨視的 (macroscopic)、略してマクロな視点という。巨視的な特性を微視的な特性の統計的処理で導くのが統計力学の課題である。高校で学習した気体分子運動論はその始まりである。一方物質の巨視的な特徴には必ずしも統計力学に頼らなくても理解できるものが多い。また巨視的な特徴は普遍的な巨視的対象にたいする原理から説明されたとき、より深くその特徴を理解したことになる。我々がこのテキストで学習する熱学はこうしたマクロな原理から出発する。

一般に注目している物体はそれだけが孤立して存在しているのではない。注目している部分を系 (system) といい、それ以外の部分を外界と言おう。

その境界は固体などによって仕切られていても、仮想的な閉局面であってもよい。系と外界はエネルギーや物質のやりとりがありえる。エネルギーも物質も出入りがある系を開いた系 (open system)、物質の出入りのない系を閉じた系 (closed system)、また物質もエネルギーも出入りのない系を孤立系 (isolated system) という。全宇宙は 1 つの孤立系と考えられる。



系と外界のエネルギーのやりとりには多くの形態が考えられるが、熱学を特徴づけるのは熱エネルギーを考慮することである。熱 (エネルギー) が分子の運動エネルギーの集積であるという理解はそう古くはないが、それ以前に、熱が仕事と同じエネルギーの 1 形態であることが認識されていた (R.Mayer 1842 年)。

J.P.Joule (1848) は水車の実験によって熱エネルギーと仕事の換算係数を決定した。実験によると 1 kcal は 4.1855kJ に相当する。J を熱の仕事当量、A を仕事の熱当量という。

$$J = 4.1855 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}}, \quad A = 0.23892 \frac{\text{kcal}}{\text{kJ}} \quad (2.2)$$

仕事と熱は量的には換算係数を掛けておけば同等であり、相互に変換可能である。エネルギーには他に、運動エネルギー、位置エネルギー、化学エネルギー、電気エネルギー、放射エネルギー、核エネルギーなどがあるが、これらはエネルギーとして全て同等である。ただし、気をつけねばならないことは、後でわかる通り熱エネルギーがすべて仕事に変換出来ることを主張しているのではない。今後はエネルギーの単位は全てジュール (Joule) で表すとする。エネルギーは形態を変えることはあっても、生成したり消滅したりすることはない。

系の保有するエネルギーは外界との間でエネルギーを交換しない限り一定であり、外界と交換するとそのエネルギー量だけ増減する。

これを熱力学第一法則という。いわゆるエネルギー保存の法則 (law of conservation of energy) である。またある機械が、外界から何等エネルギーの供給なしに外界に仕事を続けることは、熱力学第一法則に矛盾する。

エネルギーを消費しないで、ひき続き仕事を発生できる機械は不可能である。

こんな有り難い機械を第1種永久機関 (perpetuum mobile of the first kind) という。したがって熱力学第一法則を、第1種永久機関は存在しない、といいかえてもよい。

(問題. 平和鳥 (水飲み鳥) は第1種永久機関かのように動く。どこが違うか)

## 2.2 系の状態と状態量

我々が対象とする系は、何によって特徴づけることが出来るだろうか。はじめに系に含まれる物質の量、質量がその系を特徴づける物理量であることは自明である。しかし今後の議論は主に閉じた系を対象とするため、断りが無い限り、系に含まれる物質は1 kmolとする。同じ1 kmolの物質でも、それを構成している物質の混合の割合によっても、系は異なる。物質の構成を組成という。閉じた系で、当面化学変化などの組成変化をしないとする。物質の量を一定とすると系の体積  $V$  を与えることは平均の密度を指定したことである。また系内には各部に内力が働いているが、どんな系でも任意の微小平面に垂直に作用する力を考えることが出来る。単位面積あたりの面に垂直な力を圧力  $p$  で表すと、圧力も系を指定する物理量である。さらに力学的な系と違って、多くの粒子の運動の激しさを表す指標として温度を指定することが出来る。温度の定義は当面はどんな温度計を基準にはかった温度でも良いが、例えば後で述べる理想気体を用いて  $T = pV/R$  で求めたものとしよう。

いまバケツで容器に1 kmolの液体の水を入れたとする。容器の温度と水の温度に差があれば熱の移動が起こり、場所によって水の温度は違うであろう。また水を移したばかりの時刻では容器の中に流れや、渦などもあるだろう。内部に温度の差があれば熱の移動が起こり、系の各部は同じ温度になるだろう。我々が対象とする系は、内部で起こり得る変化が起こるのに必要な十分な時間がたった後の系である。こうした状況を熱力学的平衡 (thermodynamical equilibrium) といい、熱力学的平衡な系を状態 (state) という。こうして系の任意の瞬間の状態は温度、圧力、体積、磁化,.. などの1組のマクロな物理量で指定される。状態が決まれば決まる物理量を状態量という。温度、体積、圧力、磁化は状態量である。いま簡単のため  $p, V, T$  を指定すれば完全に熱力学的状態がきまるとする。熱力学的状態は  $p, V, T$  が勝手な組み合わせで実現するのではない。したがって  $p, V, T$  は一定の関係があるときのみ状態といえる。一般に状態量の関係を表す式

$$f(p, V, T, \dots) = 0 \quad (2.3)$$

を状態方程式 (equation of state) という。特に状態方程式

$$pV = RT \quad (2.4)$$

$$T = t + 273.15 \quad [\text{K}] \quad \text{絶対温度}$$

( $t$  は摂氏の温度めもりで計った温度)

$$R = 8.314 \times 10^3 [\text{J/K}\cdot\text{kmol}] \quad \text{気体定数}$$

$$p [\text{Pa}, \text{パスカル} = \text{N/m}^2] \quad \text{圧力}$$

$$V [\text{m}^3/\text{kmol}] \quad \text{体積}$$

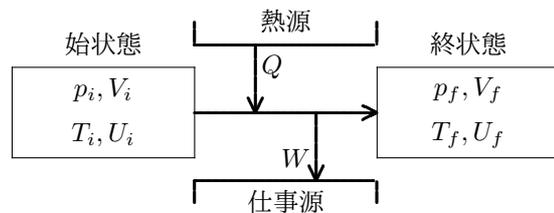
にしたがう気体を理想気体 (ideal gas) といい、(2.4) を理想気体の状態方程式という。このとき状態を指定する独立な状態量は2つだけである。

さて第1法則に戻ろう。平衡状態にある静止した系には1つのエネルギーが対応する。系のエネルギーを内部エネルギー (internal energy) という。「内部」という表現は、系全体がマクロな運動 (並進や回転など) の運動エネルギーや、重力などの外力による位置エネルギーを除外していることをさしている。内部エネルギーは状態によって決まるから状態量である。系が1つの熱力学的状態 (始状態) から他の熱力学的状態 (終状態) へ変化することを過程 (process) という。

始状態 (initial state) から終状態 (final state) の間に、系に差引き入った熱を  $Q$ 、系から仕事として外界に流れたエネルギーを  $W$  とする。

第1法則は内部エネルギーを用いると

$$U_f - U_i = Q - W \quad (2.5)$$



となる。

また系が始状態から出発して始状態と同じ終状態に戻る過程を循環過程 (サイクル) という。循環過程では  $U_i = U_f$  だから、1サイクルについて  $W = Q$  が成り立つ。

外界にあって、系に熱を与えたり、系から熱を奪ったりするものを熱源、同じく外界にあって仕事を系から受けたり、系にしたりする機構を仕事源という。普通熱源は無限大の熱容量をもった温度一定の物体を想定するが、系が熱をやりとりする物体の温度が次々に変わる時は、熱源の温度は次々と変化し、系はその熱源と熱をやりとりすると解釈する。熱量  $Q$  は熱源から系への熱の流れを、また仕事  $W$  は系から仕事源への仕事としてのエネルギーの流れをそれぞれ正にとった。ここでの仕事  $W$  は仕事源がされる仕事、すなわち外力がする仕事と大きさが同じで符号を逆に定義しただけである。仕事  $W$  の向きは変則的だが、定義をどうするかは自由であり、応用上の便宜のため上の記法を採用する。

微小変化の時、(2.5) は

$$dU = dQ - dW \quad (2.6)$$

となる。内部エネルギー  $U$  の変化は、始状態と終状態が与えられれば決まるから、途中の経路 (path) によらないが、熱量  $Q$  や仕事  $W$  は始状態と終状態が決まっても、途中の経路によって変わる。したがって例えば  $Q_f - Q_i$  という表現は意味がない。即ち、 $dU$  は状態量  $U$  の全微分を表し、 $dQ$  や  $dW$  は必ずしも何かの全微分では表せない量  $Q, W$  の微小量を表現する。

$pV$  の変化量は

$$\Delta(pV) = (p + \Delta p)(V + \Delta V) - pV = p\Delta V + V\Delta p + \Delta p\Delta V$$

となるが、十分変化量が小さいとみなすと、2次の項を無視して

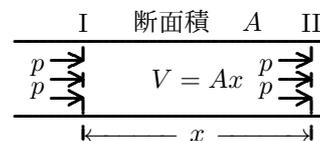
$$d(pV) = p dV + V dp$$

と書き表す。このように  $d( )$  は変化の主要項であり、微分という。ここでは、 $dU$  は変化する量  $U$  が状態量であるこ

とも意味している。詳しくは7章参照。

工学的な応用では、作動流体が流動する場合が多い。このときのエネルギーの流れは次のように考えると便利である。断面積  $A$  の円管を左から右へ定常に流体が流れているとする。  $x$  だけ離れた断面 I と断面 II に  $1\text{kmol}$  の物質が含まれているとする。

断面 I より左にあった流体が断面 II に達するあいだに、断面 I を通過するエネルギーを考えてみよう。通過した流体は  $1\text{kmol}$  であるから、移動した物質のエネルギーは流体の内部エネルギー  $U$  である。また断面 I を左の流体は  $pA$  の力で押ししており  $x$  だけ移動するから仕事は  $pAx = pV$  である。



流動は緩やかに行われ運動エネルギーは無視できるとすると、結局断面 I を通過したエネルギーは

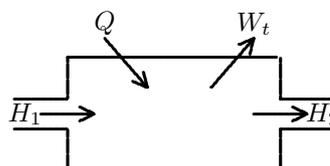
$$H = U + pV \tag{2.7}$$

となる。  $H$  はエンタルピー (enthalpy) といわれる。

エネルギー保存の法則を定常的な流動過程に適用する。系のエネルギーは変化しないから系への流入エンタルピーを  $H_1$ 、流出エンタルピーを  $H_2$ 、流入熱量を  $Q$ 、外部にする仕事を  $W_t$  とすると

$$H_2 - H_1 = Q - W_t \tag{2.8}$$

となる。この仕事  $W_t$  を工業仕事といい、(2.5) の仕事と区別する。ガスタービンの出力はこの仕事に対応する。



## 2.3 可逆過程と不可逆過程

系が1つの熱力学的状態(始状態)から他の熱力学的状態(終状態)へ変わる過程を考える。系の熱力学的状態とは温度、圧力、その他が確定した平衡状態である。従って始状態から終状態への途中の状態は変化の途中であり、厳密には平衡状態でなく熱力学的状態とはいえない。有限の速さで変化すると系の場所によって圧力や温度に差があったり、渦が発生したり、部分的に巨視的な相対運動があったりする。すなわち系は非平衡状態を介して平衡状態へ接近するのである。一般に非平衡状態から平衡状態への変化は自発(spontaneous)過程であり、この過程は逆行不可能という意味で不可逆(irreversible)といわれる。厳密な意味では全ての変化は不可逆であるとも言えるかもしれない。しかし始状態から終状態への変化の中間状態を、無限個の十分平衡状態に近い状態の連鎖で表したとすると、変化の各段階では変化は無限小であり、系と外界に何の影響も残さないで1段階ずつ前の状態へ逆行させることができるかもしれない。こうして制御された条件のもとで、無限の時間をかけた理想化された過程は可逆的(reversible)である。こうした変化は”準静的”(quasi-static)といわれ、可逆的変化の代表である。しかし全ての可逆変化が準静的であるかどうかは問わない。一般に可逆は過程が逆行可能でなくてもよいでしょう。したがって、「系が状態Aから状態Bに変化したとき、系を状態Bから状態Aに戻す以外に他(外界)に何の変化も残さないかなる過程も存在しないならば、この過程A→Bは不可逆過程、可能ならば可逆過程」と定義する。また循環過程(サイクル)についても、系が1サイクルA→Aしたとき外界が $\alpha \rightarrow \beta$ に変化したとすると、系と外界を合成した系の変化(A,  $\alpha$ ) → (A,  $\beta$ )が可逆であれば可逆サイクルという。過程A→B→C→Dを考えると、各過程が全て可逆ならば過程A→Dは可逆である。逆にある1段階例えばB→Cが不可逆だとすると、過程A→Dは不可逆となる。なぜなら、もし過程A→Dが可逆だとすると過程B→A→D→Cが可逆となり矛盾するからである。したがって過程が可逆であればそれを構成している全ての過程は可逆であり、途中1つでも不可逆過程を含めば全体として不可逆過程となる。可逆過程は理想化された変

化で、現実には全く生じないように思われるかも知れないが、たとえば自動車のエンジンでの激しいピストンの運動も、シリンダー内のガスが各時刻に瞬時に平衡に達すると近似できるほどに遅いとすると、ガスの変化は目的によっては近似的に準静的、したがって可逆過程と見なすことも可能である。

系が準静的に体積変化するとき、系が外部にする仕事を求めよう。

系の境界の各微小面積  $dA$  が面に垂直に  $dx$  だけ系の内から外に移動するとすると、外部に  $pdAdx$  の仕事をするようになるが、全境界について積分すると、

$$\delta W = pdV \quad (\text{準静的})$$

となる。 $pdV$  を体積仕事という。

系が磁場  $\mathcal{H}$  のなかで磁化  $\mathbf{M}$  があるときは

$$\delta W = \mathbf{M} \cdot d\mathcal{H} - d(\mathcal{H} \cdot \mathbf{M}) = -\mathcal{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (\text{準静的})$$

となる。一般に系がする仕事は自由度を  $n$  とすると

$$\delta W = \sum_{k=1}^{n-1} A_k(a_1, a_2, \dots, a_n) da_k \quad (\text{準静的})$$

のように表されるであろうが、このメモでは主に、体積変化に対応した仕事のみを取り扱う。したがって準静的変化では第1法則の(2.6)は

$$dU = \delta Q - pdV \quad (2.9)$$

となる。またエンタルピーを用いるときは、(2.9)を(2.7)に代入して、

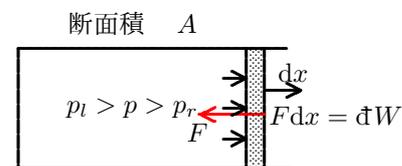
$$dH = \delta Q + Vdp \quad (2.10)$$

となる。

それでは準静的でない変化をしたとき仕事はどう表されるのだろうか。

図のように外界(仕事源)は外力  $F$  をシリンダーのピストンに作用し右に  $dx$  だけ移動し仕事  $-Fdx$  をしたとする。我々は系が外界にする仕事を正の方向に選んでいるから  $\delta W = Fdx$  であり、外部仕事とよばれる。外力がする仕事と符号が逆である。このとき仕事としてのエネルギーは系から外界に流れる。(我々の仕事の定義の弱点はこの辺の記述が不統一でわかりにくくなることである。力  $F$  はあくまで仕事源が系に作用する外力であり、系が外部に作用する力と向きは違う。)

しかしこの外部仕事が常に  $pdV$  に等しいと言うのではない。ピストンが有限の速さで右に移動するとき、ピストンには摩擦もあり、ピストンを押す気体の全圧力  $p_r A$  は外界が系に加える力  $F$  より大きく、さらに系の平均的な圧力  $p$  はピストン面での圧力  $p_r$  より大きく、 $\delta W < pdV$  となる。

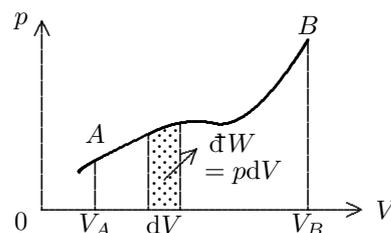


逆に圧縮 ( $dV < 0$ ) の場合は  $dx < 0$  で、 $pA < F$  となり、 $pAdx > Fdx$ 、すなわち  $pdV > \delta W$  となる。したがって一般に

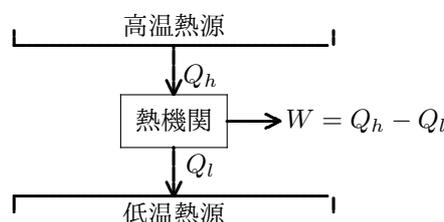
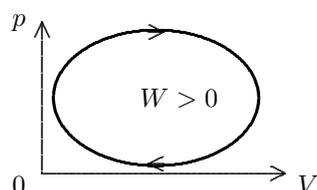
$$\delta W \leq pdV \quad (\text{等号は準静的変化}) \quad (2.11)$$

が成り立つ。すなわち、外部仕事は体積仕事以下である。これは同じ体積変化をしても、外部仕事は体積仕事より小さいことを意味する。(厳密には第2法則と深く結びついており、後の議論に委ねられる)

理想気体をはじめとする単純な系では、 $p, V$  によって完全に状態を指定することが出来る。したがって準静的な状態変化は  $p-V$  平面に表現することが出来る。状態Aから状態Bへの過程で系がする体積仕事は  $p-V$  図のグラフと  $V = V_A, V_B$  及び  $V$  軸によって囲まれた面積になる。



系が循環過程をおこない、外界に（正の）仕事をするような機構を熱機関（heat engine）という。1 サイクルの間に外界に仕事をするのであるから、系は仕事に等しい熱量を外界から吸収しなければならない。後で学ぶ第2法則からわかるとおり、それは単一の温度の熱源から熱を吸収し、それを全て仕事に変えるという事は出来ない。したがって熱機関は高温の熱源から熱を奪い、1部を仕事に変え、残りを低温の熱源に捨てることになる。高温熱源、低温熱源もそれぞれ単一の温度である必要はない。したがって、熱機関のモデルは図のようになる。



高温熱源から吸収した熱を  $Q_h$ 、低温熱源に捨てた熱を  $Q_l$ 、外部にした仕事を  $W$  とすると、 $W = Q_h - Q_l$  である。高温熱源から系への熱の供給は、燃料の燃焼などから得られることが多く、供給熱量  $Q_h$  に対する仕事  $W$  の割合を熱機関の熱効率（thermal efficiency）という。

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \quad (2.12)$$

熱機関は外界から熱  $Q = Q_h - Q_l$  を吸収して外界に  $W = Q$  の仕事をする。もしサイクルを逆運転すれば、系は外界から仕事  $W$  を受けて、低温熱源から熱  $Q_l$  を汲み上げ高温熱源に  $Q_l + W = Q_h$  の熱を与えることになる。この熱機関の逆サイクルを冷凍機という。冷凍機を動かすためには系は仕事源から仕事を受け取る必要である。

## 2.4 理想気体の状態変化

ここでは後の議論で論理的には必ずしも必要ではないが、より具体的な描像をもつために、簡単化された系について議論する。扱う物質は理想気体 ( $pV = RT$ ) とする。一つの状態方程式を与えたからと言って、理想気体のすべての性質を与えたことにはならない。前章で気体分子を並進運動をする質点とし、しかもそれらが弾性衝突をするという理想化された条件で、内部エネルギーが  $U = \frac{3}{2}RT$  であることを見た。温度 1deg 上昇させるには  $\frac{3}{2}R$  の熱量が必要である、すなわち比熱は  $\frac{3}{2}R$  で一定と言える。もう少し詳しく言えば、このときの比熱は気体を閉じこめている容器の容積、すなわち気体の体積  $V$  をそのままにして熱を与えたときの比熱になっていた。ところが分子は並進だけでなく、多原子分子ならば分子は回転や振動という形でもエネルギーを持ち得る。また、分子を構成している原子の間の相互作用によって分子の内部のエネルギー状態も変化する。したがって分子のエネルギーは単純に温度に比例すると言えるかどうか分からない。それは温度目盛りについてもっと一般化して定義し直しておくことが必要だ。このことは、いまのところ温度目盛りは最も理想化された状態（理想気体）で決められたが、たとえ理想気体の状態方

程式にしたがっている気体でも、比熱は温度変化に対して必ずしも一定とは言えないことを示している。後で、一般に理想気体では  $U = U(T)$  ということが証明できる。すなわち、理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であり、圧力にはよらない。しかしここでは簡単のため、内部エネルギーが温度に比例するという、特別な場合について議論する。

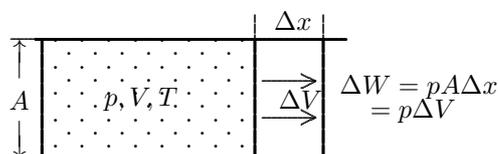
$$U = c_v T, c_v: \text{定積比熱} \quad (2.13)$$

内部エネルギーはその差を利用するから、(2.13) は適用温度付近での変化を再現していればよい。したがって  $U = c_v(T - T_0) + U_0$  のような式を用いても同じである。

体積一定で加熱したときの比熱が  $c_v$  であった。すなわち  $c_v = \Delta Q / \Delta T$  ( $V = \text{一定}$ ) である。定積比熱ということをもう少し具体的に表現すれば、準静的変化での第1法則  $dU = \delta Q - p dV$  において、 $dV = 0$  とすると、 $dU = \delta Q$  であり、 $\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} = c_v$  となる。結局、体積一定の条件で、加えた熱量  $\delta Q$  と温度上昇  $dT$  は  $\delta Q = c_v dT$  となる。(偏微分を用いたスッキリした表現は4章以降に回す)。

それでは、体積は変化するが、圧力が一定という条件で加熱したときの比熱はどうなるかを考えよう。

体積  $V$ , 温度  $T$ , 圧力  $p$  の気体を圧力を  $p$  のままで熱量  $\Delta Q$  だけ加熱したとする。このとき温度は  $\Delta T$  だけ上昇し、体積が  $\Delta V$  だけ膨張したとする。このとき系は外部に仕事  $\Delta W = p \Delta V$  をする ( $p = \text{一定}$ )。



このときの比熱は

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + \Delta W}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{p \Delta V}{\Delta T}$$

ところが、加熱の前後で理想気体の状態方程式が成り立つから

$$pV = RT, \quad p(V + \Delta V) = R(T + \Delta T), \quad \text{したがって } p \Delta V = R \Delta T, \quad \text{よって } \frac{\Delta Q}{\Delta T} = c_v + R$$

となる。まとめると

$$c_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{const.}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_{V=\text{const.}}$$

$$c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p=\text{const.}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_{p=\text{const.}} = c_v + R$$

ここに、 $c_p$  は定圧比熱である。定圧比熱を求める上の議論は簡単に

$$\begin{aligned} \delta Q &= dH - V dp = dU + d(pV) - V dp \\ &= (c_v + R) dT - V dp = c_p dT - V dp \end{aligned}$$

において、圧力を一定の条件で、温度変化に対する加えた熱量の比として得られる。結局、圧力一定の条件で、加えた熱量  $\delta Q$  と温度上昇  $dT$  は  $\delta Q = c_p dT$  となる。ここで得られた関係

$$c_p = c_v + R \quad (\text{Mayer の関係}) \quad (2.14)$$

は理想気体という仮定は用いたが、 $c_v$  が温度によらないという仮定は使っていない。また

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.15)$$

を比熱比という。 $\kappa$  は勿論温度の関数であるが単原子分子ならば  $c_v = \frac{3}{2}R$  とすると  $\kappa = 5/3 = 1.67$ , 2原子分子で  $c_v = \frac{5}{2}R$  とすると  $\kappa = 1.4$ , 多原子分子では  $c_v = \frac{6}{2}R$  とすると  $\kappa = 8/6 = 1.33$  となる(4章参照)。(2.14), (2.15) より

$$c_v = \frac{1}{\kappa - 1} R, \quad c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R \quad (2.16)$$

となる。また  $\kappa$  が一定とすると (2.13) より

$$U = \frac{1}{\kappa - 1} RT, \quad H = \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT \quad (2.17)$$

となる。理想気体であっても、一般に比熱比  $\kappa$  は温度の関数となっている。そのときは

$$U = \int_{T_0}^T \frac{1}{\kappa - 1} RT dT + U(T_0), \quad H = \int_{T_0}^T \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT dT + H(T_0) \quad (2.18)$$

となる。

より一般的には 4 章で議論する。

以下に比熱比一定の理想気体の典型的な準静的状態変化 (可逆変化) を考える。

### (A) 等圧変化 (isobaric change)

$$dp = 0, \quad p = p_0, \quad p_0 V = RT$$

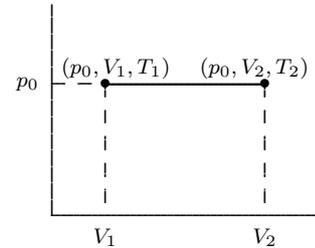
状態 1 から状態 2 への変化では

$$p_0 V_1 = RT_1, \quad p_0 V_2 = RT_2$$

となる。その間の仕事  $W$ , 熱量  $Q$  は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_0 (V_2 - V_1) \quad (2.19)$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R (T_2 - T_1) \quad (2.20)$$



となる。

式 (2.20) は

$$\begin{aligned} Q &= U_2 - U_1 + W = c_v T_2 - c_v T_1 + p_0 (V_2 - V_1) = c_v T_2 - c_v T_1 + R (T_2 - T_1) \\ &= (c_v + R) T_2 - (c_v + R) T_1 = c_p T_2 - c_p T_1 = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

と考えてもよい。

### (B) 等温変化 (isothermal change)

$$dT = 0, \quad T = T_0, \quad pV = RT_0, \quad \text{したがって } dU = 0, \quad \delta Q = \delta W$$

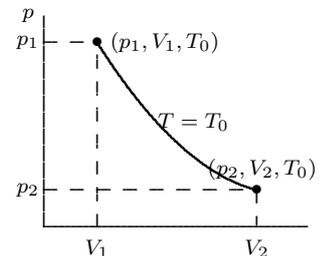
状態 1 から状態 2 への変化では

$$p_1 V_1 = RT_0, \quad p_2 V_2 = RT_0, \quad U_1 = U_2$$

となる。その間の仕事  $W$ , 熱量  $Q$  は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_0 \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.21)$$

$$Q = U_2 - U_1 + W = RT_0 \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.22)$$



となる。変化の途中で加えられた熱エネルギー  $Q$  はそのまますべて外部に仕事  $W$  として出ていく。

式 (2.21) では不定積分の公式  $\int \frac{1}{x} dx = \log x + c$  を用いた。これは

$$\begin{aligned} (\log x)' &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\log(x+h) - \log x}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \log\left(1 + \frac{h}{x}\right) \\ &= \frac{1}{x} \lim_{h \rightarrow 0} \log\left(1 + \frac{h}{x}\right)^{\frac{x}{h}} = \frac{1}{x} \log e = \frac{1}{x} \end{aligned}$$

から導けた。ここで  $\log$  は自然対数で  $e$  はその底 (テイ) である。物理では対数はすべて自然対数を用いるから、対数に  $\log, \ln$  の記号を用いることがあっても同じ意味である。

(C) 断熱変化 (adiabatic change)

$$\delta Q = 0 \quad \therefore dU = -\delta W$$

このとき (2.9) は  $dU + pdV = 0$   
内部エネルギーは温度だけの関数だから

$$dU = c_v dT$$

また状態方程式から

$$pdV + Vdp = RdT$$

となる。これらより

$$(c_v + R)pdV + c_v Vdp = 0$$

Mayer の関係を用いると

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \tag{2.23}$$

積分して

$$pV^\kappa = \text{const.} \tag{2.24}$$

これは **P o i s s o n** の法則といわれている。

したがって、状態 1 から状態 2 への変化では  $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$  で結びついている。

仕事  $W$  は  $Q = 0$  より

$$W = -(U_2 - U_1) = -\frac{1}{\kappa - 1} R(T_2 - T_1) \tag{2.25}$$

式 (2.23) から式 (2.24) を導いておこう。  
式 (2.23) を積分して

$$\int \kappa \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = 0$$

したがって

$$\kappa \log V + \log p = c, \quad \log V^\kappa p = c, \quad pV^\kappa = e^c$$

(D) 等積変化 (isometric change)

$$dV = 0, \quad V = V_0, \quad pV_0 = RT$$

$$\delta W = 0 \quad (\because dV = 0) \quad \therefore \delta Q = dU$$

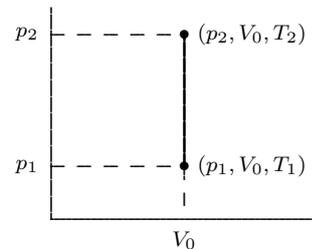
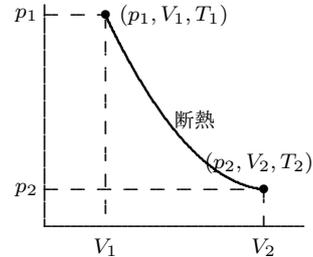
状態 1 から状態 2 への変化では

$$p_1 V_0 = RT_1, \quad p_2 V_0 = RT_2$$

熱量  $Q$ , 仕事  $W$  は

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1) = \frac{1}{\kappa - 1} R(T_2 - T_1) \\ &= U_2 - U_1 \end{aligned} \tag{2.26}$$

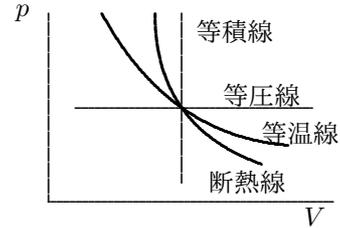
$$W = 0$$



(E) ポリトロップ変化 (polytropic change)

式 (2.23) から

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dV}\right)_{adiabatic} &= -\kappa \frac{p}{V} \\ &= \kappa \left(\frac{dp}{dV}\right)_{isothermal} \end{aligned} \quad (2.27)$$



したがって断熱線は等温線の傾きの  $\kappa$  倍である (後でこの関係は一般的であることを証明する)。

以上の変化 (A) から (D) を p V 図に描くと、図のようになる。工学では、

|                        |        |              |                         |          |
|------------------------|--------|--------------|-------------------------|----------|
| $pV^n = \text{const.}$ | (2.28) | $n = 0$      | $p = \text{一定}$         | (A) 等圧変化 |
|                        |        | $n = 1$      | $pV = \text{一定}$        | (B) 等温変化 |
|                        |        | $n = \kappa$ | $pV^\kappa = \text{一定}$ | (C) 断熱変化 |
|                        |        | $n = \infty$ | $V = \text{一定}$         | (D) 等積変化 |

にしたがう変化をポリトロップ変化,  $n$  をポリトロップ指数として多用される。ポリトロップ指数は変化の途中で変わらないとする。ポリトロップ変化は表のように、典型的な変化を全て含むし、ポリトロップ指数  $n$  を中間の値に選ぶことによって、現実の p V 図の一部を近似できる。比熱比  $\kappa$  は断熱指数ともいわれ、ポリトロップ指数  $n$  が  $\kappa$  に等しいときが断熱変化になる。 $n$  は負の領域にも拡張して、p V 図上の右上がりのグラフを含む「多方向の」変化に対応させることができる。

状態 1 から状態 2 への変化では  $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$  が成り立ち、

仕事  $W$ , 熱量  $Q$  は  $n \neq 1$  のとき以下となる。

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = \frac{p_1 V_1^n}{-n+1} (V_2^{(-n+1)} - V_1^{(-n+1)}) \\ &= -\frac{p_1 V_1^n}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = -\frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = -\frac{\kappa-1}{n-1} (U_2 - U_1) \\ Q &= (U_2 - U_1) + W = \frac{n-\kappa}{n-1} (U_2 - U_1) \end{aligned} \quad (2.29)$$

つぎに、不可逆変化を考えるとときである。

しかし、不可逆変化においては、変化の途中の系は熱学的平衡状態ではなく、途中の経路は決まらない。途中の経路が確定するのが、正に準静的過程であり、可逆だからである。したがって、不可逆過程では始状態と終状態の関係のみが示される。気体のコンプレッサーによる高速の圧縮では、外部との熱の交換は無視できるから断熱と近似できるが、可逆な断熱変化ではなく、外部から加えた仕事の一部は不可逆過程を通じて作動ガスの加熱に使われる。不可逆過程は始状態から終状態の途中の経路が例えば p V 図上に表現できないだけであって、終状態が不確定というのではない。すなわち、たとえばコンプレッサーによる圧縮においては始状態と終状態の関係はエネルギー保存の法則だけでは決まらず、終状態を確定するにはさらにコンプレッサーの効率などの付加的条件を与えるが必要になる。

代表的な不可逆変化は 4 章でとりあげる Joule の断熱膨張の実験である。そこではエネルギー保存の法則の他に  $dQ = 0, dW = 0$  すなわち  $dU = 0$  が始状態と終状態を結ぶ関係である。

また、6 章で学習する気体の混合も代表的な不可逆変化である。

いずれにしても、これらの不可逆過程ではたとえば p V 図上で変化の途中の状態を表現できない。これらの不可逆過程は、可逆過程とどこが違うのか、は次章以後の楽しみである。

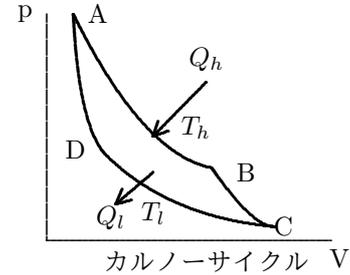
## 2.5 Carnot cycle

可逆カルノーサイクル (Carnot cycle) は熱学で特別の意義のある循環過程である。高温熱源の温度を  $T_h$ 、低温熱源の温度を  $T_l$  とする。

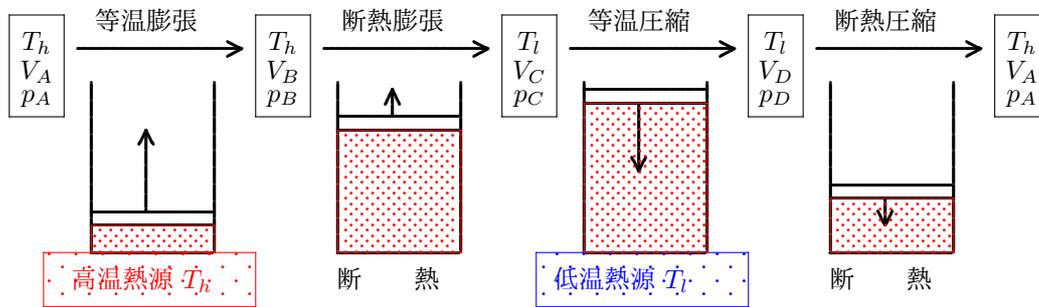
Carnot cycle は次の4つの過程から構成される。

- $A(T_h, V_A) \rightarrow B(T_h, V_B)$  ∙ 温度  $T_h$  での等温膨張
- $B(T_h, V_B) \rightarrow C(T_l, V_C)$  ∙ 断熱膨張
- $C(T_l, V_C) \rightarrow D(T_l, V_D)$  ∙ 温度  $T_l$  での等温圧縮
- $D(T_l, V_D) \rightarrow A(T_h, V_A)$  ∙ 断熱圧縮

それぞれの過程は準静的とし、今後「可逆」は省略する場合が多い。また作動ガスは比熱一定の理想気体とする。



限りなくこれに近い過程は次のようにして実現可能である。



各過程が可逆である、ということは例えば過程  $A \rightarrow B$  では、Aでの温度  $T_h$  と高温熱源の温度は同じで、過程の間、系と熱源は常に平衡を保ちながらBに達する必要がある、そのためには準静的に移行しなければならない、また過程  $B \rightarrow C$  の断熱膨張では、外力と系の圧力による外向きの力がピストンを介して釣り合いながらCまで膨張しなければならない。こうした過程には無限の時間を要し、またその間の断熱の維持や摩擦などの軽減など完全な可逆過程の実現には困難が伴う。

また、比熱が一定の理想気体を仮定しているが、この制限が後になってどのように解除されるか楽しみにしておこう。

各過程で系が吸収した熱量は

$$Q_{AB} = RT_h \log \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_{BC} = 0, \quad Q_{CD} = RT_l \log \frac{V_D}{V_C}, \quad Q_{DA} = 0 \quad (2.30)$$

高温熱源から系が得た熱量は  $Q_h = Q_{AB}$ 、低温熱源に排出する熱量は  $Q_l = -Q_{CD}$ 、したがって1サイクルの間に系が吸収する熱量は  $Q = Q_h - Q_l$ 、1サイクルで系が外部にする仕事は  $W = Q$  より、

$$W = Q_h - Q_l$$

となる。断熱過程では Poisson の法則 (2.24) と理想気体の状態方程式より

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

が成り立ち、これを断熱過程  $B \rightarrow C$ 、 $D \rightarrow A$  に適用すると

$$\frac{T_l}{T_h} = \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{\kappa-1} = \left( \frac{V_A}{V_D} \right)^{\kappa-1}$$

したがって

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D} \quad \therefore \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (2.31)$$

これは過程がちょうどサイクルをなす条件である。すなわち、(2.31) は状態Dからの断熱圧縮によって、ちょうど状態Aに戻ることを保証している。よって Carnot cycle の熱効率は (2.30), (2.31) より

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_l}{Q_h}$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

となる。(2.32) は理想気体に対する可逆 Carnot cycle についての結論であるが、これは前にも記したが、後の議論で温度が一定の高温熱源と低温熱源の間で作用する全ての可逆サイクルに一般化される。

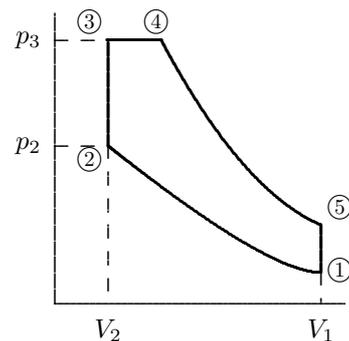
(2.32) はカルノーサイクルの熱効率が高温熱源と低温熱源の温度の比だけで決まることを示している。熱機関は低温熱源として環境（大気や海水）を用いることが多く、このとき低温熱源の温度は所与の条件となる。したがってこの場合、カルノーサイクルの効率は高温熱源の温度によって決定されることになる。高温熱源の温度が高いことはカルノーサイクルの効率が高いことに対応している。

## 2.6 往復動内燃機関の理論サイクル

状態変化とエネルギー収支（循環過程での第1法則）の関係に慣れるため、ピストン運動 (reciprocal) をする内燃機関をみておこう。内燃機関 (internal combustion engine) とは、燃焼ガスを作動ガスとする熱機関である。したがってロータリーエンジンは勿論、ガスタービンエンジンも内燃機関に属する。ガスタービンは燃焼ガスを回転する羽根車に当て、仕事を取り出す機構で、熱学的にはここで考えるレシプロエンジンと近い過程である。レシプロエンジンでは動力を石油などを燃焼させて出来る高温高压の燃焼ガスの体積仕事を機械的エネルギーとして取り出す機構といえる。現実の機関は燃料を取り入れたり、酸素を含む空気（新気）を外部から取り入れ（吸気、給気）、燃焼ガスを大気に排出する（排気）ガス交換を行う系である。一般に燃焼を加熱で、排気と吸気を相当する温度圧力の変化で置き換えた閉じた系で表し、さらにシリンダーからの放熱や摩擦損失など二次的因子を無視した理想化した過程を「理論サイクル」という。理論サイクルの1例としてサバテサイクル (Sabath'e cycle, 合成燃焼サイクル) を考える。

サバテサイクルは次の過程から成り立つ。過程は全て可逆とし、簡単のため、作動ガスは比熱比  $\kappa$  が一定の理想気体とする。

$$\begin{aligned} \text{断熱圧縮 } ① \rightarrow ② & : T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \\ \text{等容燃焼 } ② \rightarrow ③ & : T_2/p_2 = T_3/p_3 \quad V_2 = V_3 \\ \text{等圧燃焼 } ③ \rightarrow ④ & : T_3/V_3 = T_4/V_4 \quad p_3 = p_4 \\ \text{断熱膨張 } ④ \rightarrow ⑤ & : T_4 V_4^{\kappa-1} = T_5 V_5^{\kappa-1} \\ \text{等容放熱 } ⑤ \rightarrow ① & : T_5/p_5 = T_1/p_1 \quad V_5 = V_1 \end{aligned} \quad (2.32)$$



$V_2$  はすきま容積 (clearance volume),  $V_h = V_1 - V_2$  を行程容積 (stroke volume) という。行程①→②は圧縮行程であり,  $\epsilon = V_1/V_2$  を圧縮比 (compression ratio), また等容燃焼での圧力の変化  $\xi = p_3/p_2$  を圧力比 (pressure ratio), 等圧燃焼での体積の膨脹比  $\rho = V_4/V_3$  を噴射締切比 (injection cut off ratio) という。

(2.32) を順次  $T_1$  および  $\epsilon, \xi, \rho$  を用いて表すと

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \epsilon^{\kappa-1}, \quad T_3 = T_2(p_3/p_2) = T_1 \epsilon^{\kappa-1} \xi \\ T_4 &= T_3(V_4/V_3) = T_1 \epsilon^{\kappa-1} \xi \rho \\ T_5 &= T_4(V_4/V_5)^{\kappa-1} = T_4(V_4/V_3)^{\kappa-1} (V_3/V_5)^{\kappa-1} \\ &= T_1 \epsilon^{\kappa-1} \xi \rho \cdot \rho^{\kappa-1} / \epsilon^{\kappa-1} = T_1 \xi \rho^\kappa \end{aligned}$$

過程②→③および③→④での給熱量は

$$Q_h = c_v(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3) \quad (2.33)$$

過程⑤→①での放熱量は

$$Q_l = c_v(T_5 - T_1) \quad (2.34)$$

したがって理論熱効率は

$$\eta = 1 - Q_l/Q_h = 1 - (T_5 - T_1)/[(T_3 - T_2) + \kappa(T_4 - T_3)] \quad (2.35)$$

(2.33) を代入して

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\xi \rho^\kappa - 1}{(\xi - 1) + \kappa \xi (\rho - 1)} \quad (2.36)$$

となる。圧縮比が大きいかほど効率は大きくなる。実在の機関（実機という）は  $p$ - $V$  図が理論サイクルからずれ、燃料の不完全燃焼、比熱比  $\kappa$  のガス組成および温度による変化、シリンダー壁からの放熱、ピストンや軸受けなどの摩擦による損失、機関の制御に用いる仕事、などの理由によって軸出力が減少し、(2.36) でしめされる効率より小さくなる。各種の損失の割合は出力が小さいほど大きくなる傾向がある。出力は行程容積に比例するが、シリンダー壁からの放熱は表面積に比例し、大出力の機関ほど損失の割合が小さくなる。今日では大型タンカーに用いられる船用機関などでは、シリンダーへの新気を加圧（過給）することによって出力と効率を高め、50%を越える正味熱効率（brake thermal efficiency）のものがある。

サバテサイクルで等圧燃焼のないものをオットーサイクル（Otto cycle）という。

$$\rho = 1 \quad \therefore \quad \eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}} \quad (2.37)$$

オットーサイクルはガソリン機関の理論サイクルである。

サバテサイクルで等積燃焼のないものをディーゼルサイクル（Diesel cycle）という。

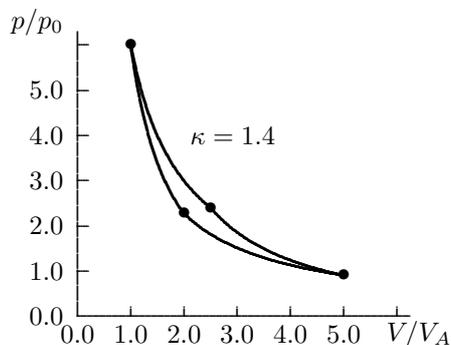
$$\xi = 1 \quad \therefore \quad \eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\rho^\kappa - 1}{(\kappa \rho - 1)} \quad (2.38)$$

ディーゼルサイクルは大型のディーゼル機関の理論サイクルである。

いずれの場合も、圧縮比が大きいかほど効率は大きくなる。圧縮比を大きくする最も単純な方法はストロークを長くする（long stroke）ことである。圧縮比を大きくすると、最高温度が上昇する。最高温度の上昇は燃焼ガスの比熱比が小さくなるだけでなく、熱解離（ $\text{CO}_2$ などが $\text{CO}$ や $\text{O}$ に分離するなど）によって物性や組成が大きく変わる、安定した燃焼が困難になるなど限界がある。内燃機関はカルノーサイクルとは全く違うが、熱効率は高温熱源の温度によって大きく支配されている。

いくつかの学習上の注意点を記しておく。

[注] 下図はカルノーサイクルのもう少しリアルな表現である。これでは、わかりにくいので図は以下でも全て模式的に表現する。



[注] 物理学では主に「閉じた系」を取り扱う。系には常に 1kmol の物質が含まれている。一方現実の多くの系、工学では主に開いた系を取り扱う。したがって、このメモでは、体積は  $V$  で表現したが、開いた系を扱うときは、単位物質あたりの体積として  $v$  を用いる方が分かりやすい。物質量を  $m$  とすると  $V = mv$  の関係になる。こうした単位物質量を部分分子比量という。他の物質量に比例する量—示量的物理量—も、例えば内部エネルギーも  $U = mu$  などと表せる。このとき、理想気体の状態方程式も  $pV = mRT$  となる。圧力、温度などは示強的物理量といわれ、物質量に依存しない状態量であり、圧力は小文字、絶対温度は大文字など伝統にしたがって表現する。本メモでも 6 章「質量が変化する系」以降はこうした取り扱いをおこなう。応用のときはこれらを注意して式を運用する必要がある。

[注] 系は常に均一であらゆる部分の温度や圧力が同じであるように扱ってきた。すなわち系は常に一つの均一な熱平衡系をなしていると考えてきた。しかし熱学の一般法則はそれらを必ずしも要求していない。例えば断熱壁で分割された 2 つの部分の一つの系と見なしても良い。この場合、状態を指定するためには多くの量を指定する必要がある。しかし、内部エネルギーや後で出てくるエントロピーなどが状態量であることに変わらない。それぞれの部分系で熱平衡が成り立っていれば、断熱壁によって系全体の熱平衡は保たれている。熱学の学習での混乱は、系の設定が場合によって変化し、それを十分意識しないまま議論が進むことにある。

# 第3章 エントロピーと第2法則

## 3.1 背理法と対偶証明法

エントロピーの導入と第2法則は話が少し複雑になるので、間接証明法の確認をしておこう。最も頻繁に使われる間接証明法は「背理法」である。

背理法は矛盾の考えが基礎である。「矛盾」は中学で学んだ右の「書き下し文」からわかる故事成語の一つであった。

「A ならば B」を証明するために次のような論理展開が可能である。「B でないと仮定する。すると A でないことが導かれる。これは A であることと矛盾する。したがって B である。」これが背理法である。

楚人に盾と矛とを鬻ぐ者あり。これをほめていはく、「わが盾の堅きこと、よく陥すものなきなり。」と。またその矛をほめていはく、「わが矛の利なること、物において陥さざるなきなり。」と。ある人いはく、「子の矛をもつて子の盾を陥さばいかん。」と。その人応ふることあたはざるなり。  
(韓非子 下)

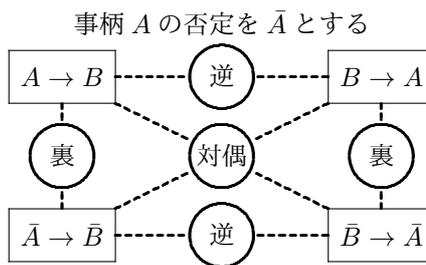
B を示したい、しかし明示的には A が書かれていない、このようなときにも A を適切にとって何らかの矛盾を導けばよい。さらに「B である」ことを示すのに、A としていろんな命題をとることができることもある。中学、あるいは高校で、 $\sqrt{2}$  が無理数であることの証明にこれを用いたのではないだろうか。

命題「A ならば B である」を「 $A \rightarrow B$ 」、A の否定を  $\bar{A}$  と表す。このとき

- (a) 「 $A \rightarrow B$ 」とその対偶「 $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ 」は同値である。
- (b) 逆は必ずしも真ならず。

などが成立することを知っている。

各命題は右図の関係にある。「 $A \rightarrow B$ 」を証明するには、その対偶「 $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ 」を証明してもよいことになる。この証明法を「対偶証明法」という。命題「 $A \rightarrow B$ 」を直接証明するのではないから、「間接証明法」の一つである。



対偶証明法は次のように背理法によって証明される。

「A ならば B」とする。もし「 $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ 」が偽だとする。すなわち、「 $\bar{B} \rightarrow A$ 」が起こりうるとする。このとき、「A ならば B」だから結局、「 $\bar{B} \rightarrow B$ 」となり、矛盾が起きる。よって、「 $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ 」は真である。エントロピーの導入には、はじめに「対偶証明法」を用いるが、背理法も用いる。

「転換法」、「同一法」、「数学的帰納法」なども間接証明法に属する。

- ① 命題とその対偶は同値であることを「説明」せよ。
- ② 「逆は必ずしも真ならず」を例示せよ。
- ③ ユークリッドが「幾何学原論」で証明した「素数は無数に存在する」ことを確認しておこう。

### 3.2 Clausiusの原理とThomsonの原理

古典的な考察によってエントロピーと第2法則を導入しよう。

我々が日常的に経験する現象から、次の異なる2つの信じるにたる原理が導かれる。

#### Clausiusの原理

「ある温度の熱源から熱を奪い、より高温の別の熱源に移す以外に何の変化も残さない過程は不可能である」

#### Thomson (Kelvin) の原理

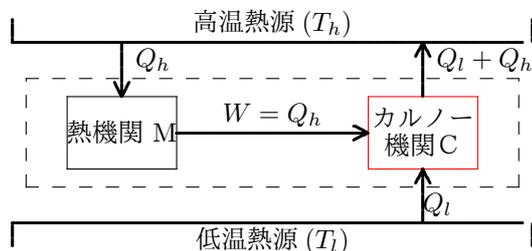
「熱源から得た熱を、他に何の変化も残さずに全て仕事に変換することはできない」

Clausius の原理に反する過程があれば、その過程を用いてどんどん低温熱源から高温熱源に熱をうつし、その熱で高温熱源と低温熱源の間の熱機関をいくらでも働かせることができる（低温熱源から高温熱源に熱を移動させようとすると電力会社に電気代を払わなければならない!）。一方 Thomson の原理は熱効率 100% の夢の熱機関は存在しないことを主張している。Thomson の原理に反する機関を”第2種永久機関”という。この一見異なった2つの原理 Clausius の原理と Thomson の原理は以下の議論によって同値であることが証明される。証明は「対偶」で行う。

Clausius の原理から Thomson の原理を導く。

Thomson の原理の否定を仮定する。このとき高温熱源から得た熱量  $Q_h$  を全て仕事に変換し、他に何の変化も残さない機関Mが存在することになる。

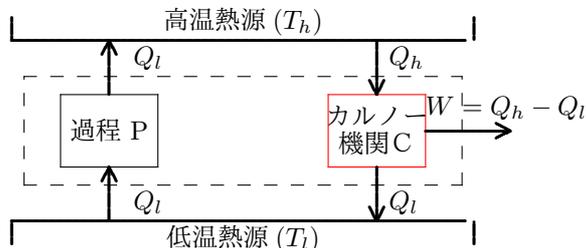
可逆カルノー機関Cは、機関Mの仕事  $W = Q_h$  を受けて逆運転し、温度  $T_l$  の低温熱源から熱量  $Q_l$  を奪い高温熱源に熱量  $Q_l + Q_h$  を移す。機関Mと機関Cを1つの機関とした合成機関M+Cは結局、低温熱源から熱量  $Q_l$  を奪い、全て高温熱源に移したことになる。これは Clausius の原理に反することになる。



したがって Clausius の原理から Thomson の原理が導かれた。つぎに

Thomson の原理から Clausius の原理を導こう。Clausius の原理の否定を仮定しよう。

低温熱源から熱量  $Q_l$  が高温熱源に移るだけで、他に何の変化も残さない継続的な過程Pがあることになる。カルノーサイクルを高温熱源と低温熱源の間で、高温熱源から熱量  $Q_h$  を受けて、過程Pで低温熱源からくみ出された熱量  $Q_l$  と同じ熱量を低温熱源に排出するように働かせ、仕事  $W = Q_h - Q_l$  をするとする。



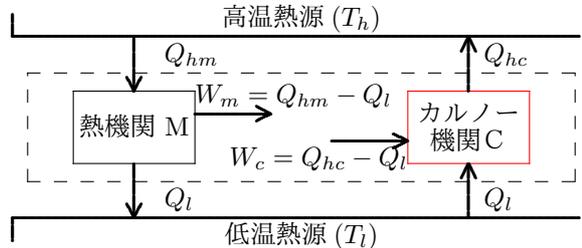
そうすると過程Pとカルノーサイクルを合成したサイクルP+Cは低温熱源には何の変化も残さずに高温熱源から得た熱量  $Q_h - Q_l$  を仕事に変えたことになる。これは Thomson の原理に反する。よって Thomson の原理から Clausius の原理が導かれた。

以上によって2つの原理は同値であることが証明された。

### 3.3 熱機関の熱効率

任意の熱機関の熱効率は同じ熱源間で作用する可逆熱機関の熱効率以下であることを見よう。

任意の熱機関Mが温度  $T_h$  の高温熱源から熱量  $Q_{hm}$  を受け取り、温度  $T_l$  の低温熱源に熱量  $Q_l$  を排出するとする。その際の仕事は  $W_m = Q_{hm} - Q_l$  となる。



同じ熱源の間で、可逆カルノー機関C（ここでは冷凍機）に仕事  $W_c$  を加えて、機関Mが低温熱源に排出した熱量  $Q_l$  を汲み上げて高温熱源に熱量  $Q_{hc}$  を移したとする。このときエネルギー保存より  $W_c = Q_{hc} - Q_l$  である。熱機関Mとカルノー冷凍機Cを1つにした合成機関M+Cは高温熱源から  $Q_{hm} - Q_{hc}$  をうけとり、それを全て仕事  $W_m - W_c = Q_{hm} - Q_{hc}$  に変換したことになる。これが正であれば Thomson の原理に反する。したがって

$$W_m - W_c = Q_{hm} - Q_{hc} \leq 0$$

即ち  $Q_{hm} \leq Q_{hc}$  である。したがって機関Mの熱効率を  $\eta$ 、可逆カルノー機関の熱効率を  $\eta_c$  とすると

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_{hm}} \leq 1 - \frac{Q_l}{Q_{hc}} = \eta_c$$

$$\therefore \eta \leq \eta_c$$

よって熱機関の効率は可逆カルノー機関の効率を越えない。また上の証明のカルノー機関は別の任意の可逆機関Rについても成り立つから、熱機関Mに可逆カルノー機関を用いると

$$\eta_c \leq \eta_R \quad \therefore \eta_R = \eta_c$$

したがって全ての可逆熱機関の熱効率は等しく、任意の熱機関の熱効率は同じ熱源間で作用する可逆熱機関の熱効率以下であることがわかった。それでは逆に可逆機関の熱効率に等しい熱効率を持った任意の熱機関は可逆機関といえるだろうか。

可逆機関Cの熱効率と等しい熱効率で可逆、不可逆が不明な熱機関Mを考える。熱機関Mで低温熱源に排出された熱量  $Q_l$  を可逆熱機関Cを逆運転し高温熱源に汲み上げたすると、熱効率は等しいので

$$1 - \frac{Q_l}{Q_{hm}} = 1 - \frac{Q_l}{Q_{hc}} \quad \therefore Q_{hm} = Q_{hc} \quad \text{よって} \quad W_m = W_c$$

合成機関M+Cは1サイクルの過程が終わったとき、仕事も熱も0となり外界に何も変化を残さないことになる。これは合成機関M+Cが可逆機関であることを意味し、したがってその全ての過程は可逆であり、機関Mは可逆機関となる。このことはまた可逆機関の熱効率より小さい熱効率の熱機関は不可逆機関であることも意味する。なぜならもし可逆機関ならば熱効率が可逆機関の熱効率より小さいことはないからである。

可逆機関の熱効率は全て等しく、不可逆機関の熱効率は可逆機関の熱効率より小さい。

(Carnot の原理)

### 3.4 Kelvinの熱力学的温度

可逆サイクルの熱効率は何れも等しく、高温熱源と低温熱源の温度のみによって決まる。Kelvinはこの事実から逆に温度が定義できることに考えおよんだ。

2つの熱源の温度  $t_1, t_2$  が決まっていれば、全ての可逆サイクルについて比  $Q_2/Q_1$  は決まる。よって

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_2, t_1)$$

いま  $t_2 < t_m < t_1$  なる温度  $t_m$  の熱源を中間に挿入して、 $t_1$  と  $t_m$ ,  $t_m$  と  $t_2$  の温度の熱源の間に2つの可逆サイクルC1, C2を作動させると

$$\eta_1 = 1 - \frac{Q_m}{Q_1}, \quad \eta_2 = 1 - \frac{Q_2}{Q_m}$$

したがって

$$\frac{Q_m}{Q_1} = f(t_m, t_1), \quad \frac{Q_2}{Q_m} = f(t_2, t_m)$$

となる。等式

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_m}{Q_1} \times \frac{Q_2}{Q_m}$$

より  $f(t_2, t_1) = f(t_m, t_1) \cdot f(t_2, t_m)$  また  $f(t_m, t_1) = \frac{1}{f(t_1, t_m)}$  だから

$$f(t_2, t_1) = \frac{f(t_2, t_m)}{f(t_1, t_m)}$$

$t_1, t_2, t_m$  に関わらず成り立つためには  $f(t_2, t_1)$  は

$$f(t_2, t_1) = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)}$$

の形をしている。

これまでの議論で温度  $t$  は温度の高低を順序づける指標にすぎなかった。すなわち高温熱源と低温熱源を常に区別することができればよかった。温度は基本物理量（長さ、時間、質量）とは独立に決めることが出来る。 $t$  の関数  $\theta$  はこうした抽象的な温度の一つの表現と解釈できる。 $\theta$  自身を温度と考えたとき、 $\theta$  を熱力学的温度という。熱力学的温度は熱力学の基本法則の表現に適した温度指標である。水の3重点を273.16Kにとるとこれは絶対温度  $T$  と一致する。このとき可逆サイクルの熱効率は

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3.1}$$

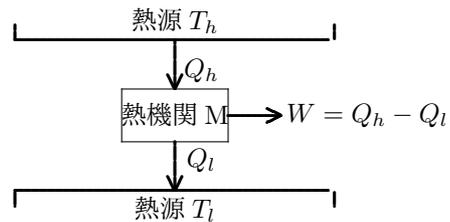
となる。

### 3.5 Clausiusの不等式

温度  $T_h, T_l$  の熱源の間で働く任意の熱機関の熱効率  $\eta$  は同じ熱源の間で作用する可逆機関の熱効率以下である。

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} \leq 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (\text{等号は可逆})$$

$$\therefore \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_l}{T_l} \leq 0$$



これまででは、機関Mが高温熱源から受ける熱量を  $Q_h (> 0)$ 、低温熱源へ排出する熱量を  $Q_l (> 0)$  としていたが、以後、本来の系を中心とした表現に変える。すなわち

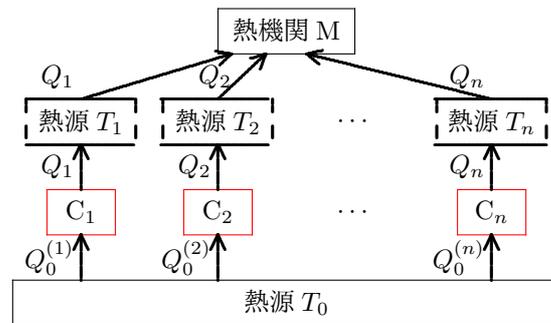
$$Q_h \rightarrow Q_1, \quad -Q_l \rightarrow Q_2$$

と置き換えると

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクル})$$

機関は普通2つの熱源の間だけで作用するのではなく、多くの熱源間で作動する。上の式を一般に拡張しよう。

機関M (系Mと言い換えてもよい) が、温度  $T_1, T_2, \dots, T_n$  の  $n$  個の熱源と次々に熱を交換するサイクルを考える。それぞれの熱源と交換する熱量を  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  とし、その符号は系が吸収した場合を正とする。これに温度  $T_0$  の補助熱源と  $n$  個の各熱源の間に可逆カルノーサイクル  $C_1, C_2, \dots, C_n$  を附加し、 $T_1, T_2, \dots, T_n$  の熱源へ  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  の熱量を放出する。



全体の系が1サイクルすると、 $n$  個の熱源は最初の状態になる。他方温度  $T_0$  の補助熱源からはそれぞれ  $Q_0^{(1)}, Q_0^{(2)}, \dots, Q_0^{(n)}$  の熱がとりだされる。その全熱量  $Q_0$  は

$$Q_0 = \sum Q_0^{(i)}$$

また各可逆カルノーサイクルでは

$$\frac{Q_i}{Q_0^{(i)}} = \frac{T_i}{T_0} \quad \therefore Q_0 = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

結局、温度  $T_0$  の1つの熱源から熱量  $Q_0$  がくみ出され、第一法則によってこの  $Q_0$  が全て仕事に変換されたことになる。Thomsonの原理によって、この  $Q_0$  は正ではありえない。すなわち  $Q_0 \leq 0$ 。よって

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクルのみ})$$

さらに系が連続的に次々に温度  $T$  の熱源と熱量  $dQ$  を交換するサイクルでは、

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクルのみ}) \quad (3.2)$$

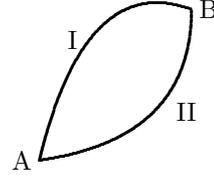
(Clausiusの不等式)

となる。いま可逆な1サイクルにわたる積分をA→I→B→II→Aとすると

$$\int_{AIB} \frac{\dot{Q}}{T} + \int_{BIIA} \frac{\dot{Q}}{T} = 0 \text{ (可逆)}$$

$$\int_{AIB} \frac{\dot{Q}}{T} = - \int_{BIIA} \frac{\dot{Q}}{T} = \int_{AII B} \frac{\dot{Q}}{T} \text{ (可逆)}$$

これは可逆過程では、積分が積分路によらず、積分の両端の状態Aと状態Bだけによることを示している。



いま、過程A→Bを可逆とし、 $\int_A^B \frac{\dot{Q}}{T} = f(A, B)$ とおくと、A、Bの間にAから可逆な任意の状態Mを挿入して

$$\int_A^B \frac{\dot{Q}}{T} = \int_A^M \frac{\dot{Q}}{T} + \int_M^B \frac{\dot{Q}}{T} \quad \therefore f(A, B) = f(A, M) + f(M, B)$$

$$\int_A^M \frac{\dot{Q}}{T} = - \int_M^A \frac{\dot{Q}}{T} \quad (\text{AMは可逆}) \quad \therefore f(A, M) = -f(M, A)$$

Mは任意だから常に1つの状態に固定すると

$$f(M, A) = S(A), \quad f(M, B) = S(B)$$

とおける。したがって

$$f(A, B) = S(B) - S(A)$$

または

$$\int_A^B \frac{\dot{Q}}{T} \stackrel{\text{def}}{=} S(B) - S(A) \quad (\text{可逆}) \quad (3.3)$$

$$\frac{\dot{Q}}{T} \stackrel{\text{def}}{=} dS \quad (\text{可逆}) \quad (3.4)$$

こうして決まるSはエントロピー (entropy) とよばれ、状態のみの関数であるから内部エネルギーなどと同じ状態量である。第一法則より

$$\frac{dU + pdV}{T} = dS$$

したがって

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{熱力学的恒等式}) \quad (3.5)$$

となる。(3.5)はエントロピーの定義式と見ることが出来る。

サイクルA→I→B→II→Aにおいて、過程B→II→Aを可逆過程に選ぶと

$$\int_{AIB} \frac{\dot{Q}}{T} \leq - \int_{BIIA} \frac{\dot{Q}}{T} = \int_{AII B} \frac{\dot{Q}}{T} = S(B) - S(A)$$

したがって、一般に

$$\int_A^B \frac{\dot{Q}}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (\text{等号は可逆}) \quad (3.6)$$

となる。また微小変化の時は

$$\frac{dQ}{T} \leq dS \quad (\text{等号は可逆}) \quad (3.7)$$

ある変化で熱のやりとりがないとき、即ち  $dQ = 0$  のとき、

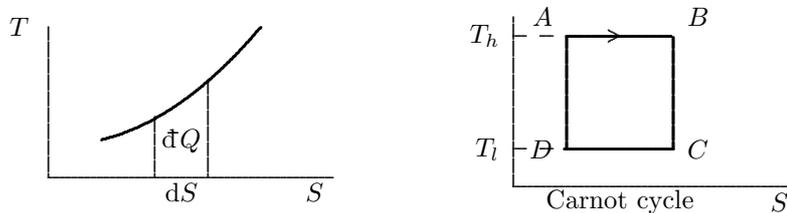
$$dS \geq 0$$

このことは、

系がどんな変化をしても孤立系のエントロピーは増大する（減少しない）

ことを示している。このエントロピー増大の法則を熱力学第2法則という。

式 (3.4) より、可逆変化での系の熱の出入りは  $dQ = TdS$  となる。しばしば状態変化を T-S 線図で表現することがある。循環過程では1サイクルの仕事は1サイクルの熱の流入に等しい。  $W = Q$ 。



エントロピーと熱力学第2法則の別の導入が C.Carathéodory によって公理的に行われた。Clausius の原理、あるいは Thomson の原理の代わりに

「任意の状態に対して、その状態から準静的断熱変化 ( $dQ = 0$ ) には到達不可能な隣接した状態が必ず存在する。」を原理とする。それによって  $dQ$  の積分因子  $1/T$  が存在し、 $\frac{dQ}{T}$  が全微分であることを導く。（「熱力学と気体分子運動論」パウリ物理学講座3、田中實訳、講談社に詳しい解説がある。）

また、圧力  $p$  をポテンシャル関数  $F$  によって  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  と表せるとして微視的に熱力学的恒等式を導くことも行われている。しかしこれはすでに  $F = U - TS$  によってエントロピーを定義したことと同じ事であり、何ら特別の原理を用いたことには当たらない。（統計力学メモ 参照）

### 3.6 エントロピーの計算

エントロピーは可逆過程でさえあれば  $dQ/T$  をいかなる経路で計算してもよい。当面、エントロピーは基準の状態からの相対的な量だけに意味がある。ただし、後で、熱力学の第3法則によって、エントロピーの絶対量が決まることを見る。ここでは、簡単な例について計算しておこう。

比熱  $c$  を一定とした液体のエントロピーは

$$S(B) = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S(A) = \int_A^B \frac{cdT}{T} + S(A) = c \log \frac{T_B}{T_A} + S(A)$$

となる。

水の比熱を  $c = 1 \text{ cal/Kg}$  とすると  $0^\circ\text{C}$  と  $100^\circ\text{C}$  のエントロピー差は

$$\Delta S = 1 [\text{cal/Kg}] \times \log \frac{100 + 273.15}{0 + 273.15} = 0.312 [\text{cal/Kg}] = 1.306 [\text{J/Kg}] = 23.5 [\text{kJ/Kkmol}]$$

となる。また  $0^\circ\text{C}$  での水の融解熱を  $Q_m = 80 \text{ cal}$  とすると融解に伴うエントロピー変化は

$$\Delta S = \frac{Q_m}{T} = \frac{80}{273.15} [\text{cal/Kg}] = 0.2931 [\text{cal/Kg}] = 22.08 [\text{kJ/Kkmol}]$$

となる。

理想気体についてもエントロピーを求めておく。第1法則は

$$dQ = dU + pdV \quad (\text{準静的})$$

だから、

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

理想気体を仮定すると

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

理想気体の定積比熱は、温度だけの関数だから、上式は変数分離で積分できる。さらに比熱も一定とし、基準の状態  $(T_0, V_0, p_0)$  のエントロピーを  $S_0$  とすると

$$S = c_v \log(T/T_0) + R \log(V/V_0) + S_0 \quad (3.8)$$

となる。比熱比  $(\kappa = c_p/c_v, c_p = c_v + R)$  を用いると

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\kappa-1} \exp\left(\frac{S-S_0}{c_v}\right) \quad (3.9)$$

また  $pV/T = p_0V_0/T_0 (= R)$  より

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\kappa} \exp\left(\frac{S-S_0}{c_v}\right) \quad (3.10)$$

および

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \exp\left(\frac{S-S_0}{c_p}\right) \quad (3.11)$$

あるいは

$$S = c_p \log(T/T_0) - R \log(p/p_0) + S_0 \quad (3.12)$$

がえられる。(3.10) は準静的な断熱変化のとき Poisson の式 (2.24) になる (断熱的であっても準静的でなければ  $S \neq S_0$ )。

### 3.7 標準エントロピー

物質が固相、液相、気相と変化したときのエントロピーをまとめておこう。

固体 (比熱  $c_p(s)$ , 融点  $T_{mp}$ )  $\xrightarrow{\Delta H_f}$  液体 (比熱  $c_p(l)$ , 沸点  $T_{bp}$ )  $\xrightarrow{\Delta H_v}$  気体 (比熱  $c_p(g)$ )  
 温度  $T$  の気体のエントロピーは

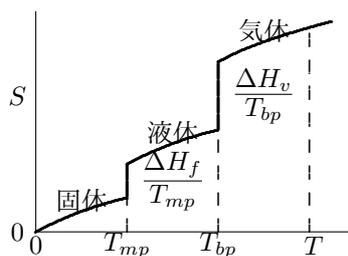
$$S(T) = \int_0^{T_{mp}} \frac{c_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_{mp}} + \int_{T_{mp}}^{T_{bp}} \frac{c_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_{bp}} + \int_{T_{bp}}^T \frac{c_p(g)}{T} dT \quad (3.13)$$

ただし、右辺第1項の0K近傍の値  $c_p$  は後述の熱力学第3法則をもとに (6.38) にしたがって計測値を外挿した値を用いる。こうして求めたエントロピーを絶対エントロピーという。これに対して、1気圧の標準温度における絶対エントロピーを標準エントロピーという。物質のエントロピーは標準エントロピーとそれからの温度、圧力による変化で表される。

化学反応  $A+B=C+D$  が標準状態で起こったとすると、それぞれの標準エントロピーを  $S_0(A), S_0(B), S_0(C), S_0(D)$  で表せば、反応のエントロピー変化は

$$\Delta S_0 = S_0(C) + S_0(D) - S_0(A) - S_0(B)$$

となる。



22°Cにおける標準エントロピー (kJ/K·kmol)

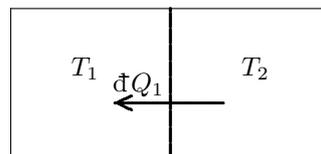
| 物質                            | 相           | エントロピー | 物質                            | 相  | エントロピー |
|-------------------------------|-------------|--------|-------------------------------|----|--------|
| Ag                            | 固体          | 42.08  | He                            | 気体 | 126.0  |
| C                             | 固体 (黒鉛)     | 5.73   | H <sub>2</sub>                | 気体 | 130.6  |
| C                             | 固体 (ダイヤモンド) | 2.51   | N <sub>2</sub>                | 気体 | 192.1  |
| S                             | 固体 (斜方)     | 31.9   | O <sub>2</sub>                | 気体 | 205.0  |
| S                             | 固体 (単斜)     | 32.6   | CO                            | 気体 | 197.9  |
| CaCO <sub>3</sub>             | 固体          | 92.9   | CO <sub>2</sub>               | 気体 | 213.8  |
| Hg                            | 液体          | 76.02  | HCl                           | 気体 | 186.8  |
| H <sub>2</sub> O              | 液体          | 69.9   | NH <sub>4</sub>               | 気体 | 192.3  |
| CH <sub>3</sub> OH            | 液体          | 126.8  | CH <sub>4</sub>               | 気体 | 186.2  |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 液体          | 173.3  | H <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 気体 | 229.5  |

### 3.8 熱伝達

不可逆過程の1例として、温度  $T_1$  の部分系と温度  $T_2$  の部分系とが熱伝達が可能な媒体でつながっている系を考える。系2から系1への伝達熱量を  $dQ_1$  とすると、それぞれの系のエントロピー変化は

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$$

$$dS_2 = -\frac{dQ_1}{T_2}$$



したがって全系のエントロピー変化は

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dQ_1 \quad (3.14)$$

となる。熱は高温部から低温部へ伝わるから

$$T_1 < T_2 \text{ のとき } dQ_1 > 0, \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \quad \therefore dS > 0$$

$$T_1 > T_2 \text{ のとき } dQ_1 < 0, \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \quad \therefore dS > 0$$

いずれの場合にも  $dS > 0$ 。従って内部に温度差がある系のエントロピーは増大し、第2法則が確認される。熱伝達は、自発過程であり、低温部から高温部へ伝わるという逆過程は外界に変化を残すことなしに(外界から仕事を与えないで)起こらないから不可逆過程である。増えたエントロピーはどこからか流入したのではなく、内部で生成されたのである。もし低温部と高温部の間に可逆カルノーサイクルを挿入すると流れた熱量  $dQ_1$  の1部は仕事に変換される。

$$\delta W = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta Q_1 > 0$$

この仕事  $\delta W$  は不可逆に熱が伝達したことによって失われていたものである。したがって熱伝達による仕事損失は

$$\delta W_{lost} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta Q_1$$

となる。一方エントロピー変化を書き換えると、

$$dS = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \delta Q_1 = \frac{\delta W_{lost}}{T_1}$$

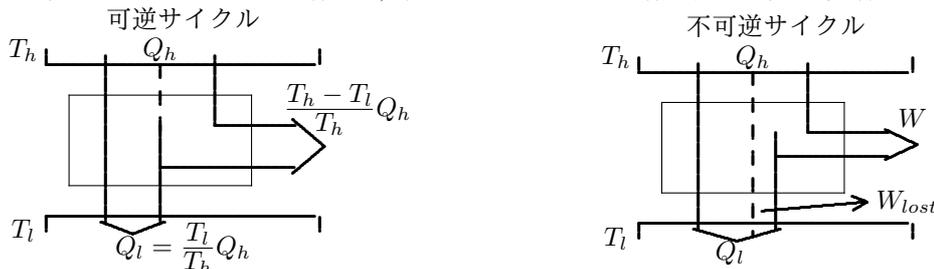
したがって

$$\delta W_{lost} = T_1 dS \tag{3.15}$$

仕事損失  $\delta W_{lost}$  は系内で生成されたエントロピーに比例し、しかも第2法則によって  $dS > 0$  であるから、 $\delta W_{lost}$  は常に正である。エントロピー変化は温度差に比例する。したがって大きな温度差の熱伝達は大きな仕事損失をとまう。次節で (3.15) の関係はもっと一般的に成り立つことをみる。

### 3.9 エントロピー生成と仕事損失

不可逆過程ではエントロピーが増大し、逆にエントロピーが増大する過程は不可逆である。



可逆サイクルの熱効率は全てのサイクルの中で最大であり、したがって不可逆過程を含むサイクルは外部仕事を損失する。これは循環過程に言えるだけでなく、熱伝達の時と同じく、不可逆過程のエントロピーの増大の際の、状態変化にともなう外部仕事についても言えることをみよう。

いま系が状態  $A (U, S)$  に微小熱量  $\delta Q$  を加えて微小変化した状態  $B (U + dU, S + dS)$  になる過程を  $A \rightarrow B$  とする。熱力学第1法則より

$$dU = \delta Q - \delta W \tag{3.16}$$

熱力学第2法則 (Clausius の不等式) より

$$\frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq dS \tag{3.17}$$

ここで少し注意が必要である。仕事は式 (3.16) で系が外部にする仕事を正にとった。また Clausius の不等式 (3.17) の分母の温度  $T^{(e)}$  は系が熱を交換する熱源の温度であって、系の温度ではない。系と外界との間に温度差のある熱伝達では不可逆であり、可逆過程では  $T^{(e)}$  は系の温度  $T$  に等しい。したがって系の変化  $A \rightarrow B$  を温度差のある熱伝達部と系の温度と同じ温度の外界からの熱の流入部に分けて考える。(3.17) を変形して

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{(e)}}\right) \delta Q + dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \tag{3.18}$$

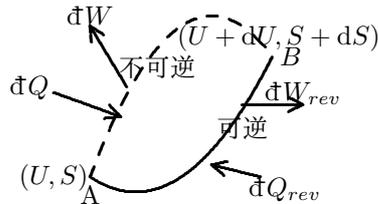
をえる。これは系と熱源を含めた合成系に対する第2法則になっている。第1項は熱伝達によるエントロピー増加 (3.14) に対応している。後半は系が系と同じ温度の熱源と熱量  $dQ$  を交換した過程  $A \rightarrow B$  を経たときの、系のエントロピー変化と  $dQ/T$  の差である。ここでも Clausius の法則が成立しているはずだから

$$\frac{dQ}{T} \leq dS \quad (3.19)$$

さて、過程  $A \rightarrow B$  とは別に、始状態と終状態が過程  $A \rightarrow B$  と同じで可逆な過程  $A \rightarrow B$  を考える。過程  $A \rightarrow B$  が可逆過程だとすると

$$dU = dQ_{rev} - dW_{rev} \quad (3.20)$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = dS \quad (3.21)$$



すなわち、微小変化では、可逆過程での仕事ははじめと終わりの状態によって確定する。

$$dW_{rev} = TdS - dU \quad (3.22)$$

一方、過程  $A \rightarrow B$  に不可逆過程を含んでいると、不等式 (3.19) より

$$\frac{dQ}{T} = dS - dS_{gen} \quad (3.23)$$

とおくと、

$$dS_{gen} \geq 0 \quad (3.24)$$

であり、 $dS_{gen}$  は過程  $A \rightarrow B$  で系の内部の不可逆過程によって生成されたエントロピーである。一方仕事  $dW$  は可逆過程で取り出せる仕事  $dW_{rev}$  のすべてを活用できるのでなく、その1部  $dW_{lost}$  が損失する。

$$dW = dW_{rev} - dW_{lost} \quad (3.25)$$

(3.23), (3.25) より

$$dU = dQ - dW = T(dS - dS_{gen}) - dW_{rev} + dW_{lost}$$

(3.22) を考慮すると

$$dW_{lost} = TdS_{gen} \quad (3.26)$$

となる。(3.24) より仕事損失は常に正であり、系の温度と系の内部で生成されたエントロピーの積で表される。したがって (3.15) も含めて、次の関係が得られる。

系が外界と熱の交換をして変化したとき、系がする仕事の仕事損失は生成されたエントロピーと系の温度の積に等しい

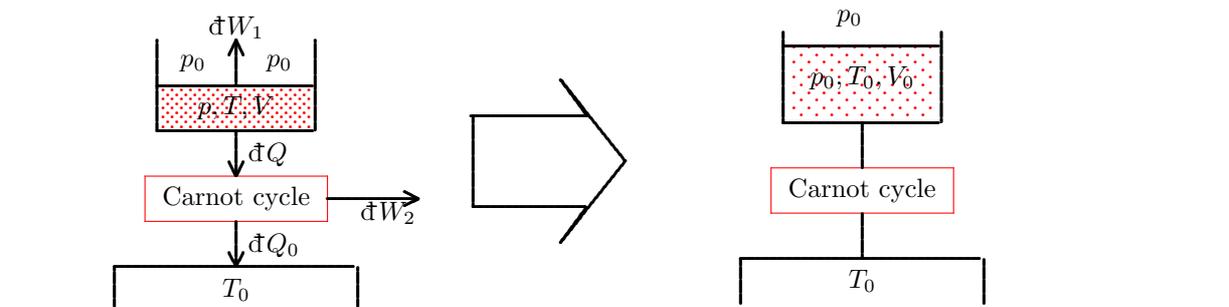
### 3.10 エクセルギー

式 (3.15) や (3.26) で表現された仕事損失は系が外界から影響を受けて変化するとき、系がすることが出来た仕事の損失を表し、どれだけ損失するかは過程によって違う。ところが以下のように、系が外界にすることが出来る仕事の能力は、その系の状態によって決まっている。したがってある始状態からある終状態への過程で系がすることの出来る仕事の最大値が決まり、それに対する損失を評価することが出来る。

熱力学第1法則がエネルギーの量的つりあいを表しているのに対して、第2法則は変化の方向をしめしている。系がある状態Aと、状態Aから不可逆変化をして同じエネルギー（内部エネルギー）になった別の状態Bを考えると、状態Bではエントロピーの増大にともなって仕事損失をうけているため、状態Bが別の状態Cに可逆変化して取り出せる仕事は、状態Aが状態Cに可逆変化して取り出せる仕事に比べ、ちいさくなっている。第2法則はこのようにエネルギーの質についての法則でもある。このように質を考慮したエネルギーを有効エネルギーまたはエクセルギー (exergy) といい、以下のように定義する。

「系が外界と平衡状態になるまでに外部にする仕事の最大値」

外界は大気であったり海水とすることができる。したがってエクセルギーの定義には外界の温度、圧力、組成などが含まれる。エクセルギーはその定義から常に正である。外界の温度、圧力を  $T_0, p_0$  とし、図のようなシリンダー内の温度、圧力、体積が  $T, p, V$  の作動物質が外界と平衡状態になるまでに外界にする仕事をもとめる。



微小体積変化  $dV$  による外界が利用できる微小体積仕事  $dW_1$  は  $dW_1 = (p - p_0)dV$  一方、壁を通して出ていく熱  $dQ$  で外界との間に可逆カルノーサイクルを働かせて得られる仕事  $dW_2$  は  $dW_2 = \frac{T - T_0}{T} dQ = -(T - T_0)dS$  となる。

$$\begin{aligned} dW &= dW_1 + dW_2 = (p - p_0)dV - (T - T_0)dS \\ &= -(TdS - pdV) + T_0dS - p_0dV \\ &= -dU + T_0dS - p_0dV \end{aligned} \tag{3.27}$$

外界と平衡に達するまでに外界に取り出すことが出来る仕事は

$$\begin{aligned} W &= \int_{p,T}^{p_0,T_0} dW = - \int_{p,T}^{p_0,T_0} dU + T_0 \int_{p,T}^{p_0,T_0} dS - p_0 \int_{p,T}^{p_0,T_0} dV \\ &= U - U_0 - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V) \end{aligned}$$

となる。したがって系のエクセルギー  $E$  は

$$E = U - U_0 - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V) \tag{3.28}$$

となる。高温高压のガスの場合のエクセルギーを pV 面に表示する。

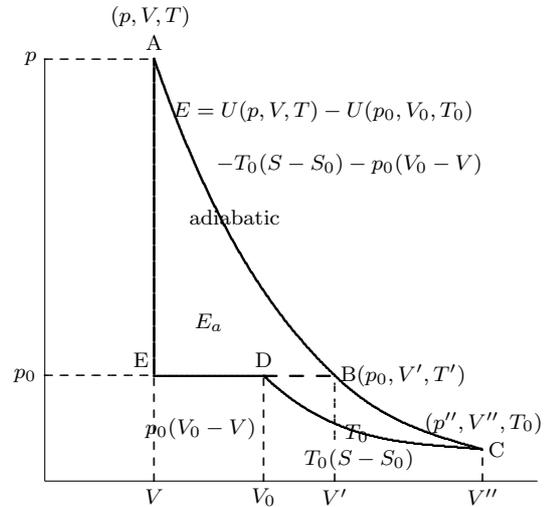
図中、 $T', V'$  は  $(p, V, T)$  にあったガスを断熱的に圧力  $p_0$  まで膨張したときの温度、体積である。

理想気体では、 $U(p_0, V_0, T_0) = U(p'', V'', T_0)$ 。

エクセルギーは断熱的に環境の圧力  $p_0$  まで膨張したときの仕事

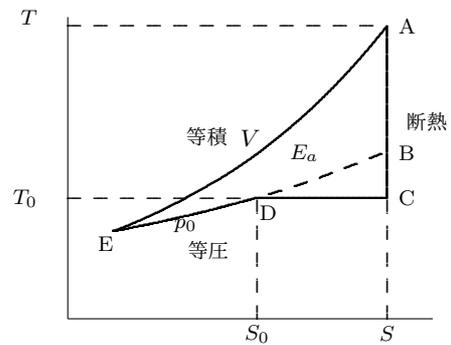
$$E_a = U(p, V, T) - U(p_0, V', T') - p_0(V' - V)$$

だけでなく、環境温度までさらに膨張させたときの仕事  $U(p_0, V', T') - U(p_0, V_0, T_0) + p_0(V' - V_0) - T_0(S - S_0)$  を含んでいる。前者は燃焼ガスを作動ガスとする内燃機関で取り出すことができるエネルギーに対応する。したがって内燃機関では燃焼ガスのエクセルギーを汲み尽くすことができない。エクセルギーは言い換えれば循環  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$  で取り出すことができる仕事である。外燃機関であるスターリング機関は原理的にエクセルギーをより広く利用することができる。



過程  $A \rightarrow B \rightarrow C$  は断熱 (等エントロピー),  $C \rightarrow D$  は  $T = T_0$  の等温変化,  $D \rightarrow E$  は等圧変化,  $E \rightarrow A$  は等積変化である。T-S 線図は右のようになる。

今、外燃機関であるスターリング機関が注目されている。原理的にエクセルギーをより広く利用することができるからである。しかし、エクセルギー効率という観点だけでなく、外燃機関は基本的にいわゆる粗悪燃料 (エネルギー密度が低い、固形などの形態で扱いにくい、不純物が多く含まれる、燃焼ガスのなかに公害物質が多い、etc) に対応しやすい特性があり、循環可能な社会への発展に寄与できる可能性が大きい。



あらゆる系のエクセルギーは、その定義によって 0 以上である。系が環境と完全に平衡状態になったとき、もはやその系は仕事をする能力を失ったことになる上記の高温高压の気体以外にもエクセルギーにはいろいろな形態があり得る。

しばしば「圧力のエクセルギー」が議論される。圧力  $p$ 、環境と等しい温度  $T = T_0$  の気体から外部に取り出すことができる最大の仕事を圧力のエクセルギー  $E_p$  と定義すると、それは  $p, T = T_0$  から可逆的に (したがって等温的に) 環境の圧力まで変化したときに取り出すことができる仕事だから

$$E_p = \int_V^{V_0} (p - p_0) dV, \quad T = T_0 \quad (3.29)$$

となる。ここで有用な仕事から外界を圧力  $p_0$  で排除する仕事  $p_0 dV$  は除かれている。理想気体  $pV = RT_0$  を仮定すると

$$V = \frac{RT_0}{p}, \quad dV = -\frac{RT_0}{p^2} dp, \quad E_p = RT_0 \int_{p_0}^p \left( \frac{1}{p} - \frac{p_0}{p^2} \right) dp$$

より

$$E_p = RT_0 \left\{ \log \frac{p}{p_0} - \left( 1 - \frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (3.30)$$

となる。これは一般的なエクセルギーの式 (3.28) で  $T = T_0$  のときに対応する。また単位体積当たりのエクセルギー  $e_p$  は

$$e_p = E_p/V = p \log \frac{p}{p_0} - (p - p_0) \quad (3.31)$$

となる。環境と等しい圧力  $p = p_0$  では圧力のエクセルギーは 0 である。また  $1\text{m}^3$  の真空 ( $p = 0$ ) のエクセルギーは  $e_p = p_0 = 0.101325\text{MPa} = 101.325\text{kJ/m}^3$  である。

(3.28) で求めたエクセルギーは系のエクセルギーであり、いいかえれば物質のエクセルギーである。これはエネルギーの場合、内部エネルギーに相当し、物質の移動にともなうエンタルピーに相当する有効エネルギーは移動による仕事を加えた

$$\begin{aligned} E + (p - p_0)V &= U + pV - U_0 - p_0V_0 - T_0(S - S_0) \\ &= H - H_0 - T_0(S - S_0) \end{aligned}$$

が対応する。よって流動のエクセルギーは次式となる。

$$E = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (3.32)$$

エクセルギーの式 (3.28) と式 (3.32) の関係は、系のエネルギーの  $U$  (内部エネルギー) と  $H$  (エンタルピー) の関係に対応する。

### 3.11 熱交換器

同一物質でできている、異なる温度  $T_1, T_2$  の 2 つの物体 (質量  $m_1, m_2$ ) を一定の圧力のもとで熱平衡になるまで接触させたとき、エントロピーの変化をもとめてみよう。熱平衡になった全体の系 (質量  $m_1 + m_2$ ) の温度  $T_3$  は、定圧比熱  $c_p$  (比熱とエネルギーの関係は次章) を一定とすると

$$T_3 = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad (3.33)$$

したがって平衡になるまでのエントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\dot{d}Q_1}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{\dot{d}Q_2}{T} = m_1 \int_{T_1}^{T_3} \frac{c_p dT}{T} + m_2 \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_p dT}{T} = m_1 c_p \log \frac{T_3}{T_1} + m_2 c_p \log \frac{T_3}{T_2} \quad (3.34)$$

とくに  $m_1 = m_2 = m$  のとき

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \Delta S = m c_p \log \frac{T_3^2}{T_1 T_2} = 2 m c_p \log \frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{\sqrt{T_1 T_2}} \geq 0$$

$m_1 \neq m_2$  のときは少し複雑である。一般に

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{等号は } T_1 = T_2 \text{ または } m_1 m_2 = 0 \text{ にかぎる}) \quad (3.35)$$

が成り立つ。

(3.35) の略解  $x = T_2/T_1$  において

$$f(x, m_1, m_2) = \frac{\Delta S}{c_p} = m_1 \log \frac{m_1 + m_2 x}{m_1 + m_2} + m_2 \log \frac{m_1/x + m_2}{m_1 + m_2} = (m_1 + m_2) \log \frac{m_1 + m_2 x}{m_1 + m_2} - m_2 \log x$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{m_1 m_2 (x - 1)}{(m_1 + m_2 x)x}$$

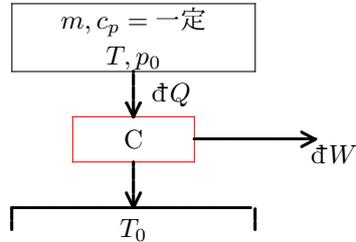
$m_1 m_2 \neq 0$  のとき、 $x = 1$  で  $f(x, m_1, m_2)$  は最小値 0 となる。 $m_1 m_2 = 0$  のときは  $f(x, m_1, m_2)$  は 0。

したがって熱交換過程はエントロピー増大過程であり、不可逆過程である。

ここで温度  $T$  で、圧力が外界と同じ  $p_0$  で密度変化のない物体（液体を想定）のエクセルギーを求めておく。公式 (3.28) から直ちに得られるが確認のため定義にしたがって導く。等圧比熱  $c_p$  を一定とし、質量を  $m$  とすると、この物体が温度  $T_0$  の外界と熱平衡状態になるまでに出来る仕事がエクセルギーだから

$$\begin{aligned} E &= \int_T^{T_0} \frac{T-T_0}{T} \dot{d}Q \\ &= \int_T^{T_0} \frac{T-T_0}{T} (-mc_p dT) \\ &= -mc_p \int_T^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \end{aligned}$$

$$E = mc_p \left\{ (T - T_0) - T_0 \log \frac{T}{T_0} \right\} \quad (3.36)$$



(3.36) はしばしば「熱のエクセルギー」とよばれ、一般的な流動のエクセルギーの式 (3.32) での  $p = p_0$  に対応する。(3.36) を熱交換器に適用すると、熱伝達によるエクセルギーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2mc_p \left\{ (T_3 - T_0) - T_0 \log \frac{T_3}{T_0} \right\} \\ &\quad - mc_p \left\{ (T_1 - T_0) - T_0 \log \frac{T_1}{T_0} \right\} - mc_p \left\{ (T_2 - T_0) - T_0 \log \frac{T_2}{T_0} \right\} \\ &= -mc_p T_0 \left( \log \frac{T_3}{T_1} + \log \frac{T_3}{T_2} \right) = -T_0 \Delta S \leq 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる。熱交換によってエクセルギーが減少することは、そこから取り出せる仕事が減少するという意味で損失である。そのため通常、熱交換機は図 (a) ではなく図 (b) のように設計される（家庭のガス湯沸かし器を想定せよ）。



(a) では常に温度差があり、高温部から低温部への熱の流れにともなって系のエントロピーは増大している。一方 (b) では流れが逆のため、接している部分では常に温度が同じであり、熱交換にエントロピーは増大しない。(b) では熱学的に合理的ではあるが、熱交換の速さは温度差に比例する（熱伝導は温度勾配に比例する … フーリエの熱伝導の法則）から、温度差 0 の熱交換には無限大の時間を要することになる。

(3.37) のエクセルギーの損失がエントロピーの増加と外界の温度  $T_0$  の積であるという性質は一般的である。

孤立系においては、エネルギーとして熱  $\dot{d}Q$ 、仕事  $\dot{d}W$  の流れがなく、また物質の出入りもない。

$$dU = 0 \quad (3.38)$$

したがって (3.28) より

$$dE = -T_0 dS \quad (3.39)$$

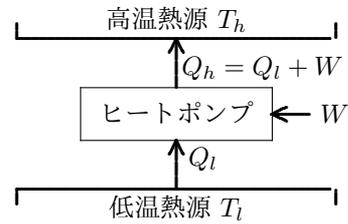
エクセルギーは系の内部でのエントロピー増大に比例して減少する。

開いた系の一般的な取り扱い (Gouy-Stodora の定理) は後で議論する。

### 3.12 熱ポンプ, 冷凍機

熱機関を逆回転させて、低温熱源から高温熱源に熱を移動させる装置をヒートポンプという。

高温熱源の温度を  $T_h$ , 低温熱源の温度を  $T_l$ , 低温熱源から奪われる熱量を  $Q_l$ , 高温熱源に排出される熱量を  $Q_h$ , 外部からされる仕事を  $W$  とするとき,  $Q_h = Q_l + W$  の関係がある。ヒートポンプは低温熱源が環境を設定しており, 効率は成績係数  $\eta_h$  で評価できる。



$$\eta_h = \frac{Q_h}{W} \quad (3.40)$$

同じ熱源間で可逆カルノーサイクルを, 仕事  $W_c$  を取り出し, 低温熱源に  $Q_l$  と同じ熱量を排出するように働かると, その効率は

$$\frac{W_c}{W_c + Q_l} = \frac{T_h - T_l}{T_h}, \quad \text{したがって} \quad \frac{Q_l}{W_c} + 1 = \frac{T_h}{T_h - T_l} \quad (3.41)$$

となる。ヒートポンプとこの可逆カルノーサイクルの合成サイクルを考えるとトムソンの原理から  $W \geq W_c$  となるから

$$\eta_h = \frac{Q_l + W}{W} = \frac{Q_l}{W} + 1 \leq \frac{Q_l}{W_c} + 1 \quad (3.42)$$

したがって

$$1 \leq \eta_h \leq \frac{T_h}{T_h - T_l} \quad (3.43)$$

が成り立つ。電熱器では  $\eta_h = 1.0$  が成立し, ヒートポンプは投入するエクセルギーを有効に利用する方法となっている。

全く同じことであるが, ヒートポンプを低温熱源から熱を奪うことに注目すると冷凍機になる。冷凍機の成績係数  $\eta_f$  は

$$\eta_f = \frac{Q_l}{W} \quad (3.44)$$

で定義される。(3.42) より

$$\eta_f = \frac{Q_l}{W} = \frac{Q_l + W}{W} - 1 = \eta_h - 1$$

となるから

$$0 \leq \eta_f \leq \frac{T_l}{T_h - T_l} \quad (3.45)$$

である。

ここで, ちょっと問題を。

- 1**  $-3^\circ\text{C}$  の戸外から  $+22^\circ\text{C}$  の屋内に熱をもたらすヒートポンプの成績係数はどんな範囲にあるか。

$$\eta_h \leq \frac{T_h}{T_h - T_l} = (273.15 + 22)/(22 + 3) = 11.8$$

屋内外の温度差があまり大きくないとき, 良く整備されたヒートポンプは暖房に極めて有効である。環境温度として, 地下水を用いる場合などは, 真冬の暖房に有効である。

- 2** 気温  $-3^\circ\text{C}$  と  $+27^\circ\text{C}$  の間で作動するカルノーサイクルの効率と同じ効率で作動する冷蔵庫の成績係数はいくらか。

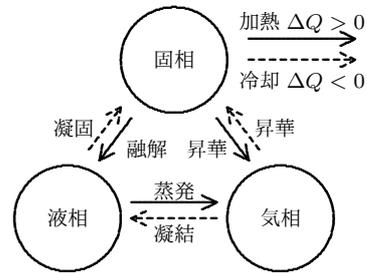
$$\eta_f = \frac{T_l}{T_h - T_l} = (273.15 - 3)/(27 + 3) = 9.00$$

# 第4章 実在気体

## 4.1 相変化

水には液体と、氷の固体、水蒸気の気体の三態がある。他の物質にも同じように三体がある。このことは実在気体が理想気体ではないことを物語っている。理想気体は全ての温度で理想気体の方程式にしたがうからである。気体、液体、固体の違いを温度などの状態と区別して、気相、液相、固相という。相変化は不連続な状態変化と考えられる。相変化にともなって、分子の相互の関係が変わり、熱の出入りがある。

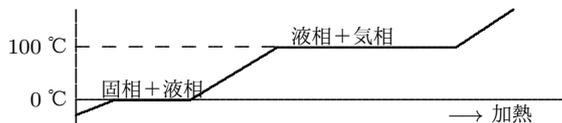
固相から液相、液相から気相への相変化はそれぞれ融解、気化といい、相変化で吸収する熱を潜熱 (latent heat) といい、融解では融解の潜熱 (融解熱)、気化では気化の潜熱 (気化熱) という。固相は分子間の相互作用が相対位置を一定にたもち、マクロにみても形が変化しない。液相は分子間の相互作用が相対距離を一定にたもち、マクロにみると体積は一定だが形は自由に変わる。気相では各分子は自由に相対位置が変わる。



固相から液相、液相から気相への相変化にともなって分子の取りえる状態数は飛躍的に増大する。したがってエントロピーも増大している。相変化によるエントロピーの変化量  $\Delta S$  はそれぞれの潜熱  $\Delta Q$  とそのときの温度  $T$  の比で求めることができる。

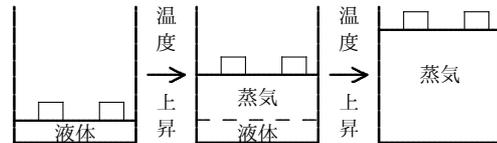
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \tag{4.1}$$

水の状態変化については、 $0^\circ\text{C}$ より低温の水を一定の割合で加熱する、という設定で小学生の時から知っている。



相変化の例として気相と液相の関係をもう少し詳しくみておこう。液体の水を容器にいれて、圧力一定の条件を与えるためピストンに一定の錘りをのせておく。

容器を熱すると液体はわずかに膨張しながら温度が上昇し、沸点に達すると加熱した熱量は気化熱として吸収され、全ての液体が蒸気になるまで体積は膨張し、温度は変わらない。



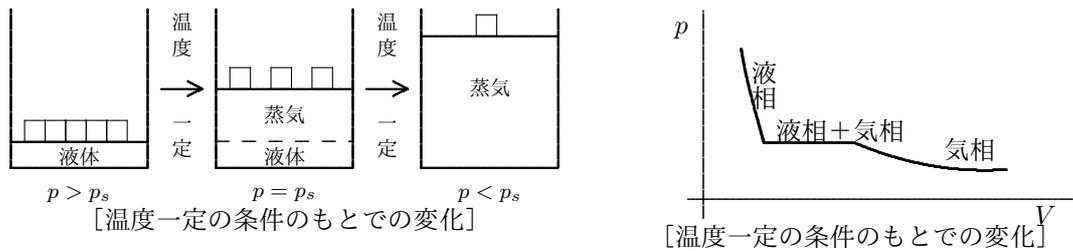
[圧力一定のもとでの加熱]

全てが気化したあと、さらに加熱すると蒸気は熱せられ (過熱蒸気)、温度上昇と共に体積も膨張することはよく知っている。蒸気と液体が共存しているとき、この蒸気を飽和蒸気 (saturated vapor) という。液体が微粒子になって飽和蒸気と同じ温度、圧力の液体が混在している状況を湿り蒸気 (wet vapor) といい、液体部分を全く含まない飽和蒸気または過熱蒸気を乾き蒸気 (dry vapor) ということもある。飽和蒸気の圧力を飽和蒸気圧 (saturated pressure) といい、上の考察より温度だけの関数である。 $100^\circ\text{C}$ の水の飽和蒸気圧は約1気圧である。温度と飽和蒸気圧の関係をグラフに表したものを蒸気圧曲線または簡単に蒸発曲線という。

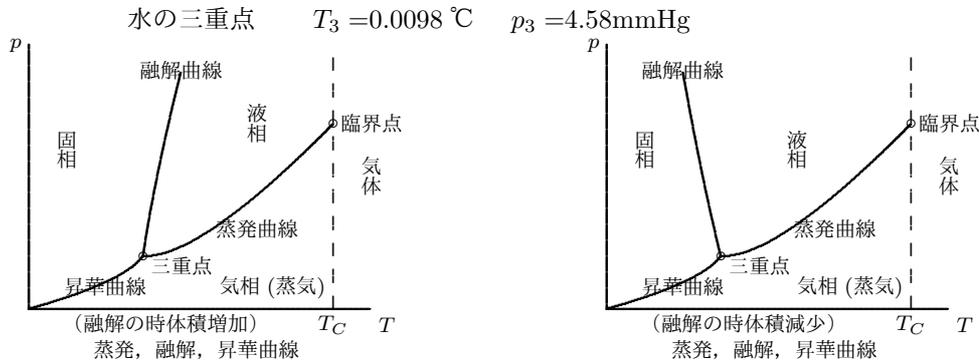
次に温度一定の条件で圧力を変えたらどうなるかを見てみよう。温度一定に保つため容器を一定温度の

熱源に接触させつつ、ピストンの錘りを変えて、圧力を変化させる。圧力の減少にしたがって、液体の体積はわずかに膨張する。またこの間、系はわずかに熱を吸収する。さらに圧力を減少させ、温度によって決まる飽和蒸気圧  $p_s$  にたつと、液体の中の高速で運動している分子がピストンを押し上げ、蒸気が占める空間ができる。ここでは液面を飛び出す分子の数と液体中に入る蒸気の数分子が平衡している。

熱の供給が続くと、熱は気化熱として液体が蒸気に変わるのに利用され、同じ温度、同じ圧力のもとで、蒸気の占める割合が増加し、ついに全て蒸気に変わる。圧力を  $p_s$  からさらに減少させると、蒸気は膨張する。このとき、温度一定だから、膨張によってした仕事に相当するエネルギーは熱として吸収している。

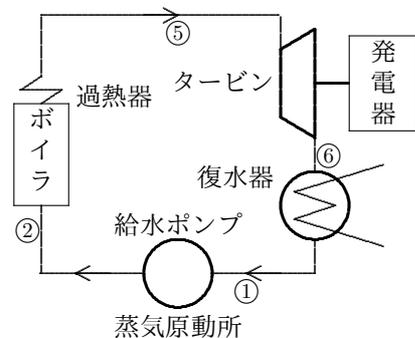


こうして各温度に対して p V 図を描いていく。液相と蒸気相の共存状態では、温度が高くなるにしたがって、分子運動は激しくなり、蒸気圧は上昇し、蒸気相と液相の分子密度が接近する。さらに高温になると液相と蒸気相の区別が出来ない臨界点 (critical point) にたつし、蒸発の潜熱は 0 になり、それより高温ではもはや液相が存在できない領域となる。臨界点での温度を臨界温度  $T_c$ 、圧力を臨界圧力  $p_c$ 、体積を臨界体積  $V_c$  という。臨界温度より高温の蒸気のみを気体とよぶこともある。したがって蒸発曲線の温度の上端は臨界温度  $T_c$  である。気相と液相の場合と同じように、液相と固相の共存域は融解曲線で、気相と固相の共存域を昇華曲線という。蒸発曲線、融解曲線、昇華曲線は論理的に 1 点で交わる。これを三重点という。

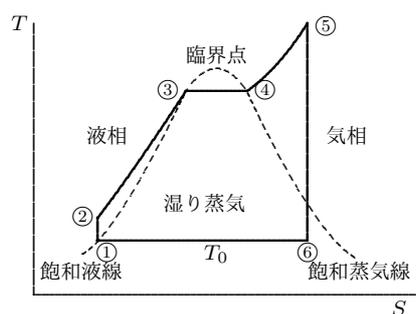


蒸気プラントは水の気相、液相の相転移を巧みに利用した熱機関である。

図は工学で用いられる蒸気プラントの機構図である。給水ポンプで加圧された高圧水はボイラで加熱され高温高圧の過熱蒸気となる。過熱蒸気はタービンを通して断熱膨張させて仕事を取り出す。低温、低圧になった蒸気は復水器で液体に凝縮し、給水ポンプで断熱圧縮する。この蒸気プラントの基本サイクルをランキンサイクル (Rankine cycle) という。



ランキンサイクルはP-V図よりT-S図を用いた方が分かりやすい。給水ポンプによる加圧①→②は等エントロピー、ボイラーおよび過熱器による加熱②→⑤は、②→③の液相での定圧、③→④の湿り蒸気での等温定圧、④→⑤の気相での定圧加熱に分離できる。⑤→⑥のタービンでは断熱膨張によって仕事を取り出される。復水器⑥→①では定圧放熱である。



タービンで取り出す仕事は  $w_t = H_5 - H_6$  であるが、ポンプに仕事  $w_p = H_2 - H_1$  が使われる。供給熱量は  $q = H_5 - H_2$ 、復水器で捨てられる熱量は  $q_0 = H_6 - H_1$  である。したがって、ランキンサイクルの理論熱効率は

$$\eta = \frac{w_t - w_p}{q} = 1 - \frac{H_6 - H_1}{H_5 - H_2} = 1 - \frac{q_0}{q} \quad (4.2)$$

である。ボイラーでの加熱過程②→⑤において定圧比熱が変わらなると近似すると、平均温度  $T_m$  は  $dq = TdS$  から  $T_m = \frac{H_5 - H_2}{S_5 - S_2} = (T_5 - T_2)/(\log T_5 - \log T_2)$  と定義できる（対数平均という）。 $q = T_m(S_5 - S_2)$ 、 $q_0 = T_0(S_6 - S_1)$  から  $\eta = 1 - \frac{T_0}{T_m}$  が成立し、熱効率はカルノーサイクルと同様に高温熱源の温度に支配されることがわかる。

状態方程式は複雑で計測値をグラフ（H-S線図など）や蒸気表などとしてあらかじめ準備せざるを得ない。

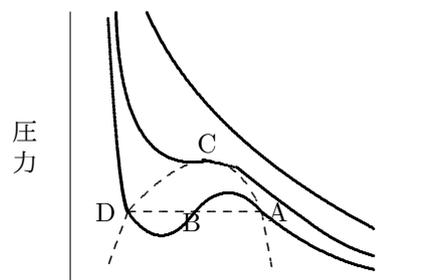
## 4.2 van der Waals の状態方程式

実在気体も高温、希薄の条件では理想気体の状態方程式に従うと考えられるが、蒸発曲線に近い領域では理想気体から離れてくる。状態方程式  $f(p, T, V) = 0$  は、 $T-V$  平面上の各点での  $p$  軸方向の高さを与える、すなわち  $T-V-p$  空間の1つの曲面を与える。相変化を含む実在気体の複雑な状態方程式を簡単な一つの関数で表現することは困難である。実用上は、例えば水の場合、蒸気表といわれる計測データを用いる。しかしここでは以下の議論の助けとするため、実在気体を定性的に表現する van der Waals の状態方程式を見ておこう。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4.3)$$

van der Waals は分子論的な考察から (4.3) を導いたといわれる。圧力の補正は分子密度の二乗に比例する項で、パラメーター  $a$  は分子間の相互作用の強さを表す。また体積の補正のパラメーター  $b$  は分子の体積を考慮するためである。実在気体の等温線は気相液相の共存域即ち飽和領域では  $p = p_s$  の線分となる。一方 van der Waals 等温線では飽和領域に対応する部分に、圧縮にたいして圧力が低下する部分がある。

これは後で議論する系の安定性に矛盾し、ありえない。

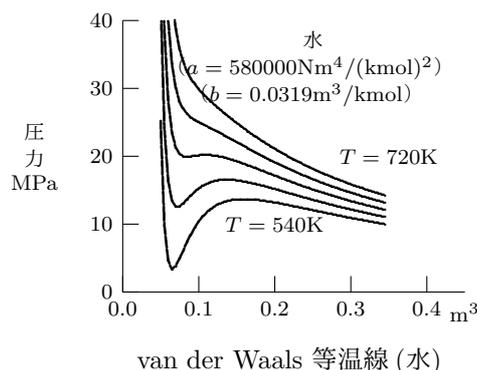


van der Waals 曲線 (模式図)

したがって van der Waals 等温線では、飽和領域を条件

$$\int_{V_A}^{V_D} (p - p_s) dV = 0 \quad (4.4)$$

で求めることにする。これは  $V_A \rightarrow p \rightarrow V_D \rightarrow p_s \rightarrow V_A$  のサイクルで仕事を取り出すことが出来ないことに対応する。すなわち、van der Waals 等温線と飽和蒸気圧線  $p = p_s$  で囲まれた2つの面積が等しいことになり、「等面積の規則」と呼ばれる。



温度が高くなるにしたがって、飽和領域が狭くなり、臨界温度  $T_c$  では van der Waals 等温線は1点に収束する。したがって臨界点では次の条件が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.5)$$

$$(4.3) \text{ より } p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{したがって} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\text{また} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

(4.5) に代入して

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (4.6)$$

van der Waals の状態方程式にしたがえば、次の無次元量

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (4.7)$$

をえる。この臨界比は気体によらず、van der Waals の状態方程式がどの程度実在気体を再現するかをチェックするのにやくだつ。

### 4.3 Joule の実験

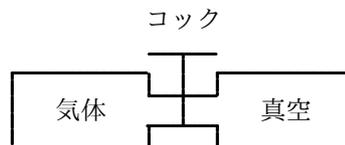
断熱自由膨張といわれる Joule の実験 (Gay-Lussac の実験) をみよう。図のように外界から熱的に遮断された容器を2つに分け一方に気体を入れ、他方は真空にしておく。コックを開いて気体を真空容器側に膨張させる。このとき気体は外部に仕事をしない。この過程は断熱自由膨張といわれ、

$$dQ = 0, \quad dW = 0$$

だから内部エネルギーは変化しない。

$$dU = 0 \quad (4.8)$$

実験は膨張前の温度と膨張後の温度を測定することである。Joule の測定結果では前後の温度変化はなかった。



$$dT = 0 \quad (\text{Joule の測定}) \quad (4.9)$$

この意味することを考えてみよう。内部エネルギーを  $U(T, V)$  とすると

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

後で見るように  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_v$  (定積比熱) だから, Joule の実験では

$$0 = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.10)$$

となる。断熱自由膨張の結果  $dT = 0$  ということは

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.11)$$

すなわち内部エネルギーは体積によらず温度だけの関数であることを意味する。これは理想気体を取り扱うときの付加的な仮定であった。

一般に自由膨張過程における体積変化に対する温度変化の割合は (4.10) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (4.12)$$

となる。これを状態方程式を用いて計算してみよう。

$$\text{準静的変化とすると第1法則は } \delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV$$

$$dS = \delta Q/T \text{ (可逆) より } dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV$$

$$\text{また } S = S(T, V) \text{ であるから } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$2\text{つを比較して } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\}$$

エントロピーは状態量であり, つぎの積分可能条件がなりたつ。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right\}_V \quad (4.13)$$

これに代入して次の結果が得られる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.14)$$

右辺は状態方程式が与えられると計算でき, (4.14) は熱力学的状態方程式とよばれる。

したがって (4.12) の温度変化の割合は状態方程式から求めることができる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{c_v} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right\} = -\frac{T^2}{c_v} \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right)_V \quad (4.15)$$

理想気体 ( $pV = RT$ ) では, 簡単な計算により (4.14) の右辺が 0 になることがわかる。したがって理想気体では断熱自由膨張での温度変化はない。有限体積変化では

$$T_f - T_i = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.16)$$

実在気体の例として、van der Waals 気体を考える。 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2} \quad (4.17)$$

(4.17) を (4.16) に代入し、 $c_v = \text{一定}$  を仮定して

$$T_f - T_i = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{c_v} \cdot \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right)$$

膨張だから  $V_i < V_f$  , したがって

$$T_f - T_i < 0$$

$a$  は分子間の相互作用を表す。温度降下は束縛エネルギーを解放し体積膨張するために熱エネルギーが使われたことに相当する。1 kmol の  $\text{CO}_2$  が  $2 \text{ m}^3$  から  $4 \text{ m}^3$  に膨張したときの温度降下をもとめよう。

$$a = 3.7 \times 10^5 \text{ Nm}^4 / (\text{kmol})^2, \quad c_v = 3.38R = 3.38 \times 8.31 \times 10^3 \text{ J} / (\text{kmol} \cdot \text{K}), \quad V_i = 2 \text{ m}^3, \quad V_f = 4 \text{ m}^3$$

$$T_f - T_i = -3 \text{ 度}$$

これは 10 気圧からの膨張に対応するが、より低圧例えば常温 2 気圧の空気を 2 倍に膨張しても 0.4 程度の温度降下があるだけである。Joule の実験では容器と気体の温度平衡の後、コックを開いて膨張後、容器内の気体が温度平衡に達してから温度をはかる。この過程で容器から熱が気体に移動し、温度降下が十分に確認しにくいという欠点があった。

## 4.4 Joule-Thomson の実験

Joule はその後 Thomson と細孔栓実験とよばれる実験をおこなった。

管を多孔質の細孔栓で仕切って、その両側の圧力がそれぞれ一定になるようにピストンを働かせ、高圧側の気体を低圧側に全て移すとする。高圧側の圧力を  $p_i$  , はじめの体積を  $V_i$  とし、低圧側の圧力を  $p_f$  , 気体が全て低圧側に移った後の低圧側の体積を  $V_f$  とする。管は外界から完全に断熱されているとする。  $Q = 0$  .

第 1 法則より

$$U_f - U_i = -W, \quad -W = - \int_{V_i}^0 p dV - \int_0^{V_f} p dV = p_i V_i - p_f V_f$$

$$\text{よって } U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f$$

エンタルピー  $H$  , すなわち  $H = U + pV$  を用いると、結局 Joule-Thomson の実験は

$$H_i = H_f \quad (4.18)$$

となる。実験でもし温度変化がなく、理想気体の状態方程式に従うと仮定すると、 $pV$  が一定となり、したがって内部エネルギーが圧力によらず一定であることになる。

Joule の実験と同じように温度変化を計算する式を求めてみよう。エンタルピーを  $H(T, p)$  とすると

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

であるから、定圧比熱  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$  及び (4.18) から  $dH = 0$  を用いると細孔栓実験で圧力変化に対する温度変化の割合は

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (4.19)$$

となる。 $\mu$  を Joule-Thomson 係数という。(4.14) と同じようにエントロピーの積分可能条件を用いると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.20)$$

がえられる。各自 (4.20) を証明しておこう。(4.20) の右辺は状態方程式から計算できる。この (4.20) も熱力学的状態方程式とよばれる。

したがって Joule-Thomson 係数  $\mu$  を

$$\mu = -\frac{1}{c_p} \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} = \frac{T^2}{c_p} \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial T}\right)_p \quad (4.21)$$

で定義すると、 $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$  (膨張率) を用いて

$$\mu = -\frac{V}{c_p} (1 - \alpha T) \quad (4.22)$$

となる。理想気体では  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$  が得られ、細孔栓実験では温度変化がないことがわかる。

実在気体の場合は、膨張率はデータ表に列挙されているが、ここでは van der Waals 気体を用いて Joule-Thomson 係数を調べてみよう。

van der Waals 気体  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  の両辺を微分して

$$dp = \frac{R0}{V-b} dT - \frac{RT}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R/(V-b)}{RT/(V-b)^2 - 2a/V^3}$$

$$(4.21) \text{ に代入して, } \mu = -\frac{1}{c_p} \left\{ V - (V-b) \frac{1}{1 - 2a(V-b)^2/RTV^3} \right\} \approx -\frac{1}{c_p} \left\{ b - \frac{1}{RT} \cdot \frac{2a(V-b)^3}{V^3} \right\}$$

$$\mu \approx -\frac{1}{c_p} \cdot \frac{1}{RT} (bRT - 2a) \quad (4.23)$$

(4.23) より、十分低温では  $\mu > 0$ 、したがって膨張 ( $dp < 0$ ) のとき温度降下が起こることがわかる。温度降下と温度上昇の境界点を逆転温度といい、(4.11) より van der Waals 気体を仮定すると  $T_{inv} = 2a/Rb$  となる。

水素ガスについて

$$a = 24.8 \times 10^3 \text{ Nm}^4 / (\text{kmol})^2, \quad b = 0.0266 \text{ m}^3 / \text{kmol}, \quad R = 8.31 \times 10^3 \text{ J} / (\text{kmol} \cdot \text{K}) \rightarrow T_{inv} \approx 224 \text{ K}$$

データでは  $T_{inv} = 193 \text{ K}$

全ての気体は逆転温度以下では Joule-Thomson 膨張で温度降下がおこり、気体の液化に利用される。

## 4.5 理想気体

これまでの議論を要約すると

Joule の実験 (断熱自由膨張  $dU = 0$ ) において

$$\text{理想気体では } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.24)$$

Joule-Thomson の実験（細孔栓実験  $dH = 0$ ）において

$$\text{理想気体では} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (4.25)$$

がえられた。また Joule の実験での温度降下は分子間力の効果であること、同じく Joule-Thomson の実験でも分子間力によって温度降下が起こるがそれは逆転温度以下の時であることを学んだ。理想気体の方程式は各分子を完全弾性衝突をする大きさのない粒子と考えて導いた。この条件に希薄な単原子分子気体がほぼ完全に対応する。したがって逆にいかなる熱力学的条件が理想気体の状態方程式をもたらすのかが問題となる。以下で条件 (4.24), (4.25) が理想気体の十分条件でもあることをしめしてみよう。

2つの熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.14), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.20)$$

と条件 (4.24), (4.25) より

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \quad (4.26)$$

ここで  $p = p(T, V)$  とすると

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.27)$$

(4.27) を積分するためには  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  を必要とする。このため一般の偏微分の公式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.28)$$

に (4.26) を代入して

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V} \quad (4.29)$$

をえる。(4.26), (4.29) を (4.27) に代入して

$$dp = -\frac{p}{V}dV + \frac{p}{T}dT, \quad \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

両辺を積分して

$$\log p + \log V = \log T + c, \quad \log(pV/T) = c \\ pV = aT \quad (4.30)$$

$c, a$  は定数で,  $a = R$  とすると (4.30) は理想気体の状態方程式である。よって (4.24), (4.25) は理想気体の必要十分条件である。

## 4.6 比熱, 膨張率, 圧縮率

これまでの議論を比熱をキーワードとしてまとめておこう。系に熱を与えると系の温度が上昇する。温度上昇に対する加えた熱量の割合を比熱 (specific heat) という。しかし同じ温度変化をするにも, 系を体積一定にした場合と, 圧力一定にした場合とでは加える熱量が変わる。圧力一定の時は, 熱を加えると体

積が膨張し加えた熱が体積仕事に使われ、温度上昇が少なくなる。体積一定での比熱を定積比熱、圧力一定のもとでの比熱を定圧比熱という。

$$c_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=const} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p=const} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (4.31)$$

また膨張率、圧縮率を定義しておこう。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad : \text{膨張率} \quad (4.32)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad : \text{等温圧縮率}, \quad \beta_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad : \text{断熱圧縮率} \quad (4.33)$$

第1法則より

$$\delta Q = dU + p dV = dH - V dp$$

定積比熱  $c_v$  では  $dV = 0$  で  $\delta Q = dU$ , 定圧比熱  $c_p$  では  $dp = 0$  で  $\delta Q = dH$ 。したがって

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.34)$$

となる。定圧比熱  $c_p$  と定積比熱  $c_v$  の比を比熱比 (specific heat ratio) という。

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.35)$$

$c_v, c_p$  の関係を求めてみよう。

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

$U = U(T, V)$  とすると,  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  となるから,

$$c_p - c_v = \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.36)$$

(4.36) に熱力学的状態方程式 (4.14) と恒等式  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  を考慮すると

$$c_p - c_v = -T \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.37)$$

となる。後での安定性の条件 (5.35), (5.38) より  $c_v > 0$ ,  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$ , したがって

$$c_p > c_v > 0, \quad \text{また } \kappa > 1. \quad (4.38)$$

理想気体では (4.24) より

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \therefore U = U(T), \quad c_v = c_v(T)$$

また式 (4.36) に状態方程式をいれて

$$c_p - c_v = R \quad (\text{Mayer の関係式}) \quad (4.39)$$

van der Waals 気体では

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R/(V-b)^2}{RT/(V-b)^2 - 2a/V^3}$$

を (4.36) に代入して

$$c_p - c_v = R \cdot \frac{RT/(V-b)^2}{RT/(V-b)^2 - 2a/V^3} \quad (4.40)$$

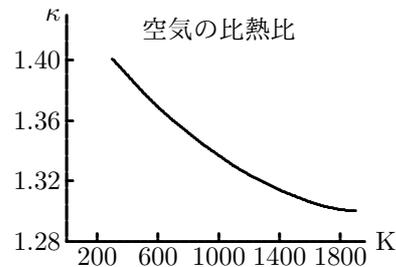
(4.40) より臨界温度以上では  $c_p - c_v > R$ 。また臨界点では右辺は発散することがわかる。

He, Ar などの単原子気体,  $H_2, N_2, O_2$  などの 2 原子分子気体,  $H_2O, CO_2, CH_4$  などの 3 原子以上の多原子気体も常温では理想気体に近い振る舞いをする。理想気体の比熱は一般に温度の関数であるが, さらに比熱も一定と狭義に定義することもある。それに対し, 理想気体の方程式にしたがうが, 比熱が温度によって変化する気体を特に半理想気体ということもある。計測によると近似的に

$$\text{単原子気体: } c_v = \frac{3}{2}R, \quad \text{2 原子気体: } c_v = \frac{5}{2}R, \quad \text{多原子気体: } c_v = \frac{6}{2}R$$

となる。これは理想気体の分子運動の自由度 1 あたり,  $\frac{1}{2}RT$  のエネルギーが配分されることを意味する。単原子では並進の自由度 3, 2 原子分子では並進の自由度 3 の他に, 回転の自由度が 2 ある。多原子分子では回転の自由度が 3 である。

温度の上昇につれて並進, 回転の自由度に加えて, 振動の自由度にたいしてもエネルギーが配分され, 比熱は増加する。比熱比は Mayer の関係 (4.39) を用いると, 常温では単原子気体では  $5/3$ , 2 原子気体では  $7/5$ , 多原子気体では  $4/3$  に近い値をもつ。温度の上昇につれ分子のよりレベルの高い励起が起こり, 比熱比は小さくなる。図は空気の比熱比である。



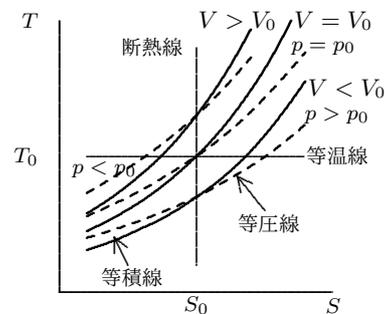
(4.31) より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

したがって

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \quad (4.41)$$

となる。すなわち (4.38) より T S 線図で等積線は等圧線の  $\kappa (> 1)$  倍の傾きを持つ。



また変数変換 (ここには熱学は含まれていない) を行うと

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

したがって

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad \text{すなわち } \beta_T = \kappa \beta_S \quad (4.42)$$

これは (2.27) の一般化である。

## 第5章 熱力学的諸関係

### 5.1 熱力学的特性関数

内部エネルギー  $U$ 、エンタルピー  $H$  がエネルギーのディメンジョンをもった状態量であることはすでに学んだ。 $U$  は静止している物体の持つエネルギーであり、 $H$  は面を通してそれだけのエネルギーを空間的に移動させたときの通過したエネルギーに相当する。他に

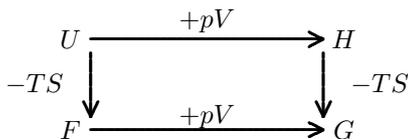
$$\begin{aligned} F &= U - TS \cdots \text{ヘルムホルツの自由エネルギー} \\ G &= H - TS \cdots \text{ギブスの自由エネルギー} \end{aligned} \quad (5.1)$$

がよく用いられる。

$U, H, F, G$  は熱力学的特性関数といわれる。

また物理的意味は次の熱力学的恒等式からわかる。

これらの関係は以下の図で示すとよくわかる。



$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dF = -SdT - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases} \quad (5.2)$$

第2式以下は第1式から簡単にでてくる。

従属変数を  $U$  から  $F$  への変換は単に  $F = U - TS$  とおけば良かった。これは同時に独立変数を  $S$  から  $T$  に交換している。こうした変換を一般に「Legendre 変換」という。力学ではもっと一般的な変換「正準変換」があり、理論を整理するのに決定的な役割を演ずる。熱学では先に温度を定義し、その後エントロピーを定義したが、どちらをより基本的な物理量と考えるかは相対的なものである。ケルビンの熱力学的温度 (K) を単位に選んだとき、エントロピーはそれを用いて (J/K) などとなり、新しい単位を導入する必要がなかった。エントロピーの定義を、ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  の存在と  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  を仮定し、微視的エネルギーの平均操作に基づいて積分可能条件を導く、というやり方がある。理論の展開は自由だが、「内部エネルギーよりヘルムホルツの自由エネルギーの方がより重要で基礎的」などという主張には賛成できない。

自由エネルギーとは系から取り出すことのできるエネルギーである。 $F$  や  $G$  に自由エネルギーの名がついているのは温度一定の条件でそれぞれ  $F$  は体積一定での、 $G$  は圧力一定での自由エネルギーになっている（これについては次節で述べる）。(5.2) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (5.3)$$

$U$  は状態量だから積分可能条件

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (5.4)$$

がなりたち、(5.3) を代入すると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.5)$$

$F, H, G$  についても (5.3) ~ (5.5) と同じような議論が可能である。(5.2) より

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, & p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, & T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \end{aligned} \quad (5.6)$$

がえられ, (5.4) で  $U$  について行ったと同じことを  $H, F, G$  について行くと

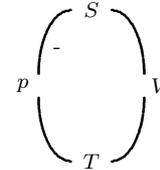
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (5.7)$$

(5.5), (5.7) をまとめて Maxwell の関係式とよばれ, これらを用いて多くの議論がおこなわれる。

4つの Maxwell の関係式を覚えるのは大変だが, うまい覚え方があるから紹介しよう。(C.B.P.Finn "Thermal Physics" より)

the Society for the Prevention of Teaching of Vectors  
に従って図をかく。

方程式の左辺と右辺は隣合う変数からそれぞれ逆方向に偏微分を表現すればよい。ただし,  $S, p$  の間に-がついており, この間の偏微分にはマイナスをつける。4つの等式が得られる。



熱力学的特性関数

| 関数  | 変数     | 微分式               | 状態量  | Maxwell の関係式   |
|-----|--------|-------------------|--|--|
| $U$ | $S, V$ | $dU = TdS - pdV$  | $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ |
| $H$ | $S, p$ | $dH = TdS + Vdp$  | $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$   | $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$  |
| $F$ | $T, V$ | $dF = -SdT - pdV$ | $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ | $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  |
| $G$ | $T, p$ | $dG = -SdT + Vdp$ | $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  | $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ |

われわれは「ちょっと」だけこの応用をみておこう。

(5.2) の第1式より導かれる

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (5.8)$$

に (5.7) の第2式を代入すると, 熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.14)$$

が簡単にみちびかれる。同様に (5.2) の第3式より得られる

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (5.9)$$

に (5.7) の第3式を代入して, もう1つの熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.20)$$

もえられる。

Joule-Thomson 係数  $\mu$  は等エンタルピーにおける圧力変化に対する温度変化の割合であった。それでは

断熱可逆変化における圧力変化に対する温度変化の割合はどうなるだろうか。  $\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$  と定義する。

Maxwell の関係式  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  , 偏微分の恒等式 (7.25), および定圧比熱の定義 (4.34) から

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.10)$$

また (4.21) と比較することによって

$$\mu_s = \mu + \frac{V}{c_p} \quad (5.11)$$

が得られる。したがって断熱可逆変化における温度降下は Joule-Thomson の実験で得られる温度降下より大きい。

(5.6) を (5.1) に代入してエントロピーを消去すると Gibbs-Helmholtz の方程式

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (5.12)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (5.13)$$

が得られる。

## 5.2 第2法則と平衡条件

出発点を Clausius の不等式に選ぼう。

$$\int_{AIB} \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (\text{等号は可逆過程})$$

いま系が温度圧力が  $T^{(e)}, p^{(e)}$  の外界と接触して、状態が  $(S, U)$  から  $(S + \Delta S, U + \Delta U)$  への有限の変化をしたとする。Clausius の不等式を導いた時を思い出すと、左辺の温度  $T$  は系が次々に接触する外界の温度であったから、系が変化する間に外界の温度が変化しないとすると、

$$\frac{\Delta Q}{T^{(e)}} \leq \Delta S \quad (5.14)$$

またこの過程での第1法則は

$$\Delta Q = \Delta U + p^{(e)} \Delta V$$

であるから (5.14) は

$$T^{(e)} \Delta S \geq \Delta U + p^{(e)} \Delta V \quad (5.15)$$

これも Clausius の不等式と呼ばれる。

系が外界と熱的に平衡状態を保ちながら可逆変化をするときは、系の圧力、温度を  $p, T$  とすると

$$p^{(e)} = p, \quad T^{(e)} = T$$

であり、変化も微小量だから、結局 (5.15) は

$$TdS = dU + pdV \quad (\text{熱力学的恒等式}) \quad (5.16)$$

となる。これはエントロピーの定義式の微分表現にすぎなかった。

さて本論に入ろう。C l a u s i u s の不等式や (5.14), (5.15) は系の変化に不可逆過程が含まれていたら等式は成り立たない。もし系が孤立系（外界との間でエネルギーや物質のやりとりがない）ならば、系のどんな変化に対しても、系のエントロピーは増大する（減少することはない）ことがわかる。すなわち

$$\delta Q = 0, dV = 0 \quad (dU = 0) \quad \text{ならば} \quad dS \geq 0 \quad (5.17)$$

これがエントロピー増大の法則（熱力学第2法則）であった。これは言い替えば、いろんな変化をしたあとの現実に存在する状態はエントロピーが極大になっているとすることができる。

このことをもっと広い立場で考えてみよう。力学的なモデルで、滑らかな山や谷があって、そこにボールを静かに置くとする。谷底や山の頂上の水平なところではボールを止めることが可能であるが、斜面では静止させることが出来ず谷底に向かって転がろうとする。谷底や頂上を平衡点という。これはポテンシャルエネルギーの変化率が零で表現される。これに対応した平衡条件を導きたいのであるが、熱学では独立な物理量が2つあって平衡条件も少し複雑になる。

いま系が平衡状態  $(U, V)$  にあったとすると、系を  $(U, V)$  から少しだけ人為的に変化させたとする。この変化を  $(U, V) \rightarrow (U + \delta U, V + \delta V)$  と表す。ここで変化量を表すのに  $d$  や  $\Delta$  でなく  $\delta$  を用いたのは、この変化が現実に起こる変化ではなく、仮想的に勝手に考えた有限の小さな変化を表しているからである。こういう変化の変化量を変分という。 $(U, V)$  は平衡状態だからこの変化は現実には起こらないのである。変化  $(U, V) \rightarrow (U + \delta U, V + \delta V)$  が起こらないのであるから、(5.15) に対応した式

$$T^{(e)} \delta S \geq \delta U + p^{(e)} \delta V$$

の否定が成り立つ。

$$T^{(e)} \delta S < \delta U + p^{(e)} \delta V$$

よって

$$\delta U + p^{(e)} \delta V - T^{(e)} \delta S > 0$$

系を外界と平衡を保ちながら変化させるとすると

$$\delta U + p \delta V - T \delta S > 0 \quad (5.18)$$

となる。これが求めていた熱学の平衡条件である。

これをさきに述べた孤立系に適用してみると、

$$(\delta S)_{U,V} < 0 \quad (5.19)$$

となる。平衡では、体積と内部エネルギーを一定のままに制限したあらゆる変化に対して、エントロピーは最大値（極大値）をとる。また

$$(\delta U)_{S,V} > 0 \quad (5.20)$$

から、孤立系の平衡では、エントロピーを一定にしたままの変化に対して、内部エネルギーは最小値をとる。これがさきに述べた力学のポテンシャルエネルギー最小の条件に対応している。

次に開いた系に対応した平衡条件をもとめてみよう。

はじめに力学的に開いた系（仕事を外界とやりとりする→体積変化）を考える。

$$\begin{aligned} H &= U + pV \quad \delta U = \delta H - \delta(pV) \\ &= \delta H - p\delta V - V\delta p - \delta V\delta p \end{aligned}$$

（注.  $\delta V\delta p$  の項は省略してはいけない）

(5.18) に代入して

$$T\delta S - \delta H + V\delta p + \delta V\delta p < 0 \quad (5.21)$$

したがって

$$(\delta S)_{H,p} < 0 \quad (5.22)$$

$$(\delta H)_{S,p} > 0 \quad (5.23)$$

圧力一定の条件下では、エンタルピー一定の場合にはエントロピーが最大となり、エントロピー一定の場合にはエンタルピーが最小になる。

また周囲と熱的に開いている系では同じように

$$\delta F + p\delta V + S\delta T + \delta S\delta T > 0 \quad (5.24)$$

$$\delta G - V\delta p + S\delta T + \delta S\delta T - \delta p\delta V > 0 \quad (5.25)$$

$$(\delta F)_{T,V} > 0 \quad (5.26)$$

$$(\delta G)_{T,p} > 0 \quad (5.27)$$

などがえられる。(5.27) から等温  $T$ 、等圧  $p$  の条件での平衡はギブスの自由エネルギーが最小であることになる。これは化学反応を等温  $T$ 、等圧  $p$  の条件下で行うとき、反応はギブスの自由エネルギーが減少する方向に進行し、平衡点では最小になっていることを意味する。

いま系が自発過程で変化したとすると、Clausius の不等式より (5.14) より

$$T\Delta S \geq Q = \Delta U + W$$

となるが、仕事  $W$  には、膨張ないし収縮に消費される仕事  $p\Delta V$  の部分と有用な仕事として利用可能な部分とがある。この有用部分を

$$L = Q - \Delta U - p\Delta V$$

と表せるから、この最大値は

$$L_{max} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V \quad (5.28)$$

となる。 $L_{max}$  は最大仕事と呼ばれる。各条件での最大仕事は

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = 0 \quad , \quad V = \text{const} \quad \cdots \quad L_{max} = -(\Delta U)_{S,V} \\ Q = 0 \quad , \quad p = \text{const} \quad \cdots \quad L_{max} = -(\Delta H)_{S,p} \\ T = \text{const} \quad , \quad V = \text{const} \quad \cdots \quad L_{max} = -(\Delta F)_{T,V} \\ T = \text{const} \quad , \quad p = \text{const} \quad \cdots \quad L_{max} = -(\Delta G)_{T,p} \end{array} \right. \quad (5.29)$$

となる。特性関数  $U, H, F, G$  が自由エネルギーといわれる所以である。逆に、平衡状態から任意の変位をさせたとして、このときの最小仕事  $\delta L_{min}$  は自発過程でもとに戻るときの最大仕事に一致しているはずであるから

$$\delta L_{min} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (5.30)$$

となる。したがって平衡条件 (5.18) は

$$\delta L_{min} \geq 0 \quad (5.31)$$

と表せる。すなわち

全ての平衡状態では自由エネルギーは最小になる。

といえたことになる。以下では熱平衡条件からのいくつかの基本的な結論をのべる。

### 5.3 局所的平衡

我々の熱学は熱平衡条件を満たす系を対象にしている。熱平衡ならば系の各部の温度は等しい。なぜならば隣あう2つの部分の温度に差があると、高温部から低温部に熱が移動するからである。これを平衡条件 (5.19) から形式的に導いてみよう。

系を2つの部分に分ける。エントロピーおよび内部エネルギー及び体積は示量的物理量（質量に比例する量）だから

$$S = S_1 + S_2, \quad U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2$$

平衡では  $\delta S$  は正ではないから、微小変位の1次の桁について

$$(\delta S)_{U,V} < 0 \rightarrow (\delta_1 S)_{U,V} = 0 \tag{5.32}$$

( $\delta_1 \dots$  変位の1次までを考える)

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S}{\partial V_2} \delta V_2 + (2 \text{ 次以上の項})$$

またそれぞれの部分では熱力学的恒等式  $TdS = dU + pdV$  が成立するとすると

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

したがって

$$\delta S = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 + (2 \text{ 次以上の項})$$

系の全エネルギーと全体積を固定しているから

$$\delta U_1 = -\delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2$$

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 + (2 \text{ 次以上の項})$$

$$\therefore T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2$$

したがって孤立した熱平衡系では

$$T(x, y, z) = \text{const.}, \quad p(x, y, z) = \text{const.} \quad (\text{系全体で}) \tag{5.33}$$

すなわち、系内では温度、圧力が均一であることになる。このことは、もし不均一があれば、その孤立系から自発過程をとおして仕事を取り出すことができることから、自明な結論である。

### 5.4 安定性

平衡条件 (5.19) の1次の条件 (5.32) は局所的平衡条件 (5.33) をもたらした。これは平衡の1つの必要条件である。先の力学の山や谷の平衡点で、山の頂上では、頂上からほんの少し移動させると、ボールは頂上から転がり落ちる。これは不安定な平衡点である。一方、谷では、少し移動させてももとに戻る方向に力が作用し平衡点から離れることはない。これはポテンシャルエネルギーの2次微分の符号で判定できる。同様にして熱平衡条件を2次の変位について調べてみよう。 $U = U(V, S)$  とし、系全体で熱力学的恒等式が成立するとすると

$$\begin{aligned} \delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 \right) + (3 \text{ 次以上の項}) \\ &= T \delta S - p \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 \right) + (3 \text{ 次以上の項}) \end{aligned}$$

平衡条件 (5.18) に代入して, 安定な平衡点の判定条件は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 > 0$$

任意の  $\delta V, \delta S$  について成立するためには

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)^2 > 0 \quad (5.34)$$

となる。

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_v} > 0 \quad \therefore c_v > 0 \text{ (定積比熱は正)} \quad (5.35)$$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0 \quad \therefore \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0 \text{ (断熱体積弾性率は負)}$$

$$\beta_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S > 0 \text{ (断熱圧縮率は正)} \quad (5.36)$$

平衡条件 (5.24) から同じように安定条件を求めてみよう。

$$\delta F = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \delta V + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \delta T + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \delta V \delta T + \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \delta T^2 \right) + (\text{3次以上の項})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \delta T \delta S = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \delta V \delta T - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \delta T^2 + \dots$$

などを (5.24) に用いると安定条件は

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \delta V^2 - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \delta T^2 > 0 \quad (5.37)$$

$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$  を用いると

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0 \quad \therefore \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (\text{等温体積弾性率は負})$$

$$\beta_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (\text{等温圧縮率は正}) \quad (5.38)$$

これは, (5.34) の第3式からも得られる。

$$0 < - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V - \left( - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right)$$

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

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

また (5.21) または (5.25) に同様の安定条件を検討すると  $c_p > 0$  (定圧比熱は正) がえられるが, (5.38) を (4.37) に適用すると (4.38) となる。状態方程式はこれらの安定条件を満たしていなければならない。各自 理想気体, van der Waals 気体について調べて見よ。

## 第6章 質量が変化する系

### 6.1 1成分系

いままでの議論は系の質量または分子数が一定の系を考察した。以下では分子数を物理量として含む系を考える。簡単のためはじめは1成分系とする。

G i b b sの自由エネルギーは示量的物理量だから

$$G = N\mu(p, T) \quad N \cdots \text{系の分子数} \quad (6.1)$$

$\mu \cdots 1 \text{分子あたりのG i b b sの自由エネルギー}$

$G$ の $p$ や $T$ への依存性は分子数一定の場合と同じはずだから

$$dG = -SdT + Vdp + \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} dN \quad (6.2)$$

(6.1) より

$$dG = Nd\mu + \mu dN \quad (6.3)$$

(6.2), (6.3) を比較して

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (6.4)$$

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \quad (6.5)$$

ここで導入された $\mu$ は化学ポテンシャル (chemical potential) と呼ばれる。 $\mu$ を用いると (6.2) は

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \\ dF &= dG - d(pV) \text{ より } dF = -SdT + Vdp + \mu dN - pdV - Vdp \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN \\ dU &= dF - d(TS) \text{ より } dU = -SdT - pdV + \mu dN + TdS + SdT \\ dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ dH &= dU + d(pV) \text{ より } dH = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN \end{aligned} \quad (6.6)$$

したがって熱力学的恒等式は次式となる。

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (6.7)$$

閉じた系での平衡条件はこれまでの前章の平衡条件 (5.19) とおなじはずだから

$$(\delta S)_{U,V,N} < 0 \quad (6.8)$$

前節と同じように局所的平衡条件を求めるため、系を2分して、

$$U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2$$

したがって

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{\partial S}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S}{\partial V_2} \delta V_2 + \frac{\partial S}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial S}{\partial N_2} \delta N_2 + \text{2次以上の項} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) \delta N_1 + \text{2次以上の項} \\ &\therefore T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \end{aligned}$$

よって系全体で

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const}, \quad \mu = \text{const} \quad (6.9)$$

がなりたつ。

## 6.2 1成分系の2相平衡

(6.9) の応用として、1成分系の液相(1)と飽和蒸気相(2)の平衡を考える。

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \quad (6.10)$$

$\mu^{(1)}$  と  $\mu^{(2)}$  は  $T, p$  の異なる関数だから、(6.10) は  $T, p$  の関係を与えることになる。これを

$$p = p(T)$$

とすると、この曲線はすでに学んだ蒸気圧曲線である。この曲線を求めてみよう。

この曲線上では(6.10)より

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} \quad (6.11)$$

一方それぞれの相では

$$N^{(1)} d\mu^{(1)} = -S^{(1)} dT + V^{(1)} dp, \quad N^{(2)} d\mu^{(2)} = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp \quad (6.12)$$

(6.11), (6.12) より

$$\begin{aligned} -\frac{S^{(1)}}{N^{(1)}} dT + \frac{V^{(1)}}{N^{(1)}} dp &= -\frac{S^{(2)}}{N^{(2)}} dT + \frac{V^{(2)}}{N^{(2)}} dp \\ s &= \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N} \end{aligned}$$

を用いると

$$(v^{(2)} - v^{(1)}) dp = (s^{(2)} - s^{(1)}) dT$$

相1と相2の差を $\Delta$ で表すと

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (6.13)$$

この式は **Clapeyron** の方程式として有名である。

蒸気圧曲線は(6.13)を積分すればよい。そのため $\Delta S$ や $\Delta V$ を既知の量で表しておく必要がある。 $\Delta S$ は相変化にともなうエントロピー変化だから、相1から相2に変化したときに系が吸収した熱量を $Q$ とす



る。これらの各粒子あたりの量は部分分子比量と言われる。部分分子比量の関係は、たとえば Gibbs の自由エネルギーについて

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,\dots} = h_i - T s_i \quad (6.19)$$

が成り立つ。混合系の粒子数  $N$  とすると、成分  $i$  のモル分率  $x_i$ , 分圧  $p_i$  を

$$x_i = N_i/N, \quad p_i = x_i p, \quad (i = 1, 2, \dots, N_c), \quad \sum x_i = 1, \quad \sum p_i = p \quad (6.20)$$

で定義する。したがって組成をモル分率  $\boldsymbol{x}$  で表す。

混合系が  $c$  個の成分の系からなり、 $p$  個の相を含んでいるとする。Gibbs の自由エネルギーについて

$$G = \sum_{r=1}^p G^{(r)}, \quad G^{(r)} = \sum_{i=1}^c N_i^{(r)} \mu_i^{(r)}$$

$$dG^{(r)} = -S^{(r)} dT + V^{(r)} dp + \sum_i \mu_i^{(r)} dN_i^{(r)}, \quad \sum_i N_i^{(r)} d\mu_i^{(r)} = -S^{(r)} dT + V^{(r)} dp$$

が成立する。いま温度  $T$ , 圧力  $p$  一定の条件での平衡を考える。平衡条件は

$$(\delta G)_{p,T} > 0$$

だから、変分の 1 次の範囲で

$$\delta_1 G = \sum_i \sum_r \mu_i^{(r)} \delta N_i^{(r)} = 0 \quad (6.21)$$

が成立する。一方各分子についてそれぞれ粒子数が保存する（化学変化はない）とすると

$$\sum_r N_i^{(r)} = N_i = \text{const}, \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (6.22)$$

となる。これを変分して

$$\sum_r \delta N_i^{(r)} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (6.23)$$

となる。これは条件付きの変分問題で、「Lagrange の未定係数法」で解ける。(6.21) から (6.22) の各式にそれぞれ未定係数  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$  をかけて引くと

$$\sum_i \sum_r (\mu_i^{(r)} - \mu_i) \delta N_i^{(r)} = 0 \quad (6.24)$$

となる。これにより各変分  $\delta N_i^{(r)}$  は独立にとることができ、

$$\mu_i^{(r)} = \mu_i, \quad (r = 1, 2, \dots, p), \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (6.25)$$

が得られる。すなわち、それぞれの成分について共存する全ての相の化学ポテンシャルは等しい、といえる。

ここで、粒子数が変化する系（開いた系）の平衡条件を求めておこう。簡単のため 1 成分系を考える。閉じた系では (6.8) が成り立つ。したがって、いま系とそれに接触している温度  $T$ , 圧力  $p$ , 体積  $V^{(e)}$ , 粒子数  $N^{(e)}$  の巨大な外系との合成系を考えると

$$\delta S_{total} = \delta S + \delta S^{(e)} < 0, \quad \delta V + \delta V^{(e)} = 0, \quad \delta N + \delta N^{(e)} = 0, \quad \delta U + \delta U^{(e)} = 0$$

が成り立つ。粒子数が変化する系では熱力学的恒等式 (6.7) が成立する。

$$T dS = dU + p dV - \mu dN$$

また外系は巨大なため変分による影響は無視できるとすると、 $T, p, \mu$  は変化しないから

$$T\delta S^{(e)} = \delta U^{(e)} + p\delta V^{(e)} - \mu\delta N^{(e)}$$

となる。これらをまとめると粒子数が変化する系の平衡条件

$$\delta U - T\delta S + p\delta V - \mu\delta N > 0$$

が得られる。これを多成分の混合系に拡張すると、開いた系での平衡条件は

$$\delta U - T\delta S + p\delta V - \sum \mu_i \delta N_i > 0 \quad (\text{Gibbs の不等式}) \quad (6.26)$$

あるいは

$$\delta G - V\delta p + S\delta T - \sum \mu_i \delta N_i - \delta V\delta p + \delta S\delta T > 0 \quad (6.27)$$

となる。これは (5.18) の拡張になっている。(6.26), (6.27) の  $\delta N_i$  は系の外との粒子の流入出であるから、系内での変化ではないことに注意を要する。

## 6.4 混合のエントロピー

同じ温度、圧力の2種類の理想気体が隔壁で接しているとする。それぞれの系は熱平衡状態にたっており、体積、分子数を  $V_1, V_2, N_1, N_2$  とする。

$$\left[ \begin{array}{c|c} V_1 & V_2 \\ \hline N_1 & N_2 \end{array} \right] T, p \text{ は一定}$$

部分系では平衡状態であっても、隔壁がないとした全体の系では平衡状態ではない。いま隔壁をはずし、2種類の気体は他と相互作用なしに  $V_1 + V_2$  に拡散したとする。このとき系の内部エネルギーやエンタルピーはもとの部分系のそれらの和となる。それでは、混合前と混合後を区別する熱学量は何だろうか。混合は自発過程だが、逆に混合後の系が自然に2つの純粋な系へ分離するとは考えられない。したがって、混合によってはエントロピーが増大していると予想できる。

理想気体の体積が  $V_1$  から  $V_2$  への断熱自由膨張過程では、 $\Delta U = 0$ 。したがって

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{p}{T} dV = R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \log \frac{V_2}{V_1} \quad (6.28)$$

よって混合過程でのエントロピー変化は、それぞれの気体が  $V_1, V_2$  から他とは無関係に  $V_1 + V_2$  に断熱自由膨張膨張したと考えると

$$\Delta S_{mix} = N_1 k \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \log \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

ここで  $k$  はボルツマンの定数 (1分子あたりのガス定数) である。

温度、圧力が同じであったから、混合後のモル分率を  $x_1, x_2$  とすると

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{x_1}{x_2}, \quad \therefore \frac{V_1}{V_1 + V_2} = x_1, \quad \frac{V_2}{V_1 + V_2} = x_2 \quad (6.29)$$

したがって、混合のエントロピーは

$$\Delta S_{min} = -N_1 k \log x_1 - N_2 k \log x_2$$

となる。まったく同じ論法で多成分が混合した系では

$$\Delta S_{mix} = -k \sum N_i \log x_i \quad (6.30)$$

となる。 $\Delta S_{mix} > 0$  より混合によってエントロピーは増大し、混合は不可逆過程であることを示している。

次に、(6.30) は理想気体を用いて導いたが、もう少し広い立場からも導かれることを証明しよう。

そのために、エントロピーの解釈を広げておく。

## 6.5 Boltzmannの原理

孤立系では、エントロピーは増大する。これは複数の状態を取り得る系があると、確立の大きい状態へ向かう傾向があることと似ている。言い替えれば系があるより秩序だった状態から無秩序な状態に変化する傾向はエントロピー増大の法則の根拠と考えられる。Ludwig Boltzmannはこの考えを定式化し、エントロピーの確率論的解釈を確立した。(統計力学メモを参照して下さい。)

熱力学的状態の確率は、その巨視的条件のもとに可能な微視的状态の数、すなわち巨視的状态の分子レベルでの「熱力学的重率」 $W$  に比例すると仮定する。したがってエントロピーは状態数  $W$  の関数

$$S = S(W)$$

で表せるとする。このとき  $S$  は  $W$  の単調増加関数でなければならない。以下でこの関数形を求めてみよう。

系を部分系 A と B に分ける。エントロピーは示量的物理量だから

$$S = S_A + S_B$$

状態数は一方の部分系の一つの状態に対して他の部分系のそれぞれの状態をとりえるから

$$W = W_A \times W_B$$

したがって

$$S(W_A \times W_B) = S(W_A) + S(W_B)$$

これは関数方程式である。 $W$  を連続量に拡張して解いてみよう。

$$W_B = 1 \text{ より } S(W_A) = S(W_A) + S(1) \therefore S(1) = 0$$

$$W_B = 1/W_A \text{ より, } S(1) = S(W_A) + S(1/W_A)$$

$$\therefore S(1/W) = -S(W)$$

$$\frac{S(W+h) - S(W)}{h} = \frac{S(W+h) + S(1/W)}{h} = \frac{S(\frac{W+h}{W})}{h} = \frac{S(1 + \frac{h}{W})}{h}$$

右辺は  $h \rightarrow 0$  の極限で分母、分子とも 0 となる。両辺の  $h \rightarrow 0$  の極限を取って

$$\left(\frac{dS(W)}{dW}\right)_{W=1} = k \text{ とおくと, } \frac{dS(W)}{dW} = \frac{k}{W}$$

$$\text{積分して } S(W) = k \log W + c, S(1) = 0 \text{ より, } c = 0$$

したがって関数方程式の解は

$$S = k \log W$$

となる。 $k$  は未定係数だが次のように求められる。

1 kmol の理想気体が  $V_1$  から  $V_2$  まで断熱自由膨張したとすると (6.28) と上の式を用いると

$$S_2 - S_1 = R \log \frac{V_2}{V_1} = k \log \frac{W_2}{W_1}$$

$\frac{W_1}{W_2}$  は全ての粒子が  $V_1$  の中にある確率であるから

$$\frac{W_1}{W_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N, \text{ よって } R \log \frac{V_2}{V_1} = Nk \log \frac{V_2}{V_1}$$

したがって未定係数  $k$  は  $k = R/N$  となる。

$$S = k \log W, \quad k = R/N \cdots \text{ Boltzmann 定数} \quad (\text{Boltzmann の原理}) \quad (6.31)$$

Boltzmann の原理が一般的であることは、その後の量子力学の視点で確認できる。

さて (6.31) を用いて、混合のエントロピー (6.30) を導いておこう。

$c$  種類の気体が混合しているとする。  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_c$  の各分子がまったく無関係に各配置をとるとすると、混合状態の分子配置数は

$$N! = (N_1 + N_2 + \dots + N_c)!$$

である。これは  $c$  種類の気体をまったく区別しないことを仮定している。他方分離した状態では

$$N_1! \times N_2! \times \dots \times N_c!$$

したがって Boltzmann の原理より

$$\Delta S_{mix} = k \log \frac{(N_1 + N_2 + \dots + N_c)!}{N_1! \times N_2! \times \dots \times N_c!}$$

大数についての Stirling の公式

$$\log N! \sim N \log N - N$$

を用いると

$$\begin{aligned} & \log N! - \log \prod N_i \\ &= (N_1 + N_2 + \dots + N_c) \log N - N - \left( \sum N_i \log N_i - \sum N_i \right) \\ &= \sum N_i \log (N/N_i) \\ &= - \sum N_i \log x_i \end{aligned}$$

$$\Delta S_{mix} = -k \sum N_i \log x_i$$

これは理想気体を用いて導いた (6.30) と一致する。どちらも異なる分子間の相互作用を無視した結果である。このとき混合系のエントロピーは

$$S = \sum N_i (s_i^0 - k \log x_i) \quad (6.32)$$

となる。(6.32) と

$$V = \sum N_i v_i^0, \quad U = \sum N_i u_i^0$$

の性質を持つ系を理想混合系という。  $s_i^0, v_i^0, u_i^0$  は温度  $T$ , 圧力  $p$  での純粋系の 1 粒子あたりの量である。理想気体が各粒子独立に運動しているとして、理想気体のエントロピー (3.11) が各粒子の分圧  $p_i$  に対して成立するとすると、1 粒子当たりのエントロピー  $s_i(T, p, \mathbf{x})$  は、

$$s_i(T, p, \mathbf{x}) = s_i^0(T, p_i) = s_i^0(T, p) - k \log x_i \quad (6.33)$$

となり、理想混合系のエントロピーは、それらの単純和であると見なしていることになる。

Gibbs の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= \sum N_i h_i^0 - T \sum N_i (s_i^0 - k \log x_i) \end{aligned}$$

となり、理想混合系の化学ポテンシャルは

$$\mu_i(T, p, x_1, x_2, \dots) = \mu_i^0(T, p) + kT \log x_i \quad (6.34)$$

となる。

## 6.6 熱力学の第3法則

量子論によると、絶対零度近傍で結晶構造を持つ系は基底状態に落ち込むと考えられる。すなわち

$$T \rightarrow 0 \text{ で } W \rightarrow 1. \therefore S \rightarrow 0 \quad (6.35)$$

エントロピーは系の力学的状態についての情報不足の尺度とも解釈できる。絶対零度では、系の情報は確定していると考えられるのである。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (6.36)$$

Gibbs-Helmholtz の方程式 (5.13) から

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{G - H}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial G}{\partial T}$$

となるが、左辺は

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial H}{\partial T} \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial G}{\partial T} - \lim_{T \rightarrow 0} c_p$$

となり、同様に  $c_v$  についても計算すると

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0 \quad (6.37)$$

となる。これは熱学だけから導かれるが、Debye の理論によって、結晶内の原子振動に基づく考察より、極低温では比熱は  $T^3$  に比例する事が知られている。また金属の電子熱容量は  $T$  に比例する。したがって極低温における一つの固体の状態の比熱は

$$c_p = aT^3 + bT \quad (6.38)$$

とおき、0K 近くの計測値を外挿する事ができる。したがって結晶構造を持つ固体の 0K でのエントロピーを 0 としておくと、

$$\int_0^T \frac{c_p}{T} dt$$

によって温度  $T$  のエントロピーを求めることができる。エントロピーは2つの状態の差がよく用いられ、相対量で用を足すことが多いが、絶対零度ではゼロであることから、その絶対量が意味を持っていることになる。

しかし問題はずっと複雑である。この節での議論には「結晶」という限定があった。不完全な結晶や、ガラス、固溶体と呼ばれる状態では、結晶ほど構造が規則的でなく、絶対零度でもエントロピーが0にならないと考えられる。

熱学的状態を指定する変数である体積  $V$  を一般の力学的パラメーター  $a_1, a_2, \dots$  に拡張しておく。すなわち熱力学的恒等式を

$$TdS = dU + \sum A_i da_i \quad (6.39)$$

$$dF = -SdT - \sum A_i da_i \quad (6.40)$$

とする。ここで  $A_i$  は  $a_i$  に共役な一般化力といわれる。通常の気体は  $a_1 = V, A_1 = p$  のみが現れる。したがって

$$A_i = - \left( \frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{S, \dots} = - \left( \frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, \dots} \quad (6.41)$$

(6.37) は一般化されて

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_a = 0 \quad (6.42)$$

となる。いま熱力学の第3法則

有限回のいかなる操作でも、絶対零度へ到達することは不可能である。

を仮定してみよう。 $a$  (たとえば体積  $V$  や磁化  $M$ ) を  $a + \Delta a$  で指定される状態に変化させて絶対零度に近づけるとする。過程は理想的に可逆的であると

$$S(T_1, a) = S(T_2, a + \Delta a)$$

$T_2 = 0$  とすると,

$$S(T = 0, a + \Delta a) = S(T = 0, a) + \int_0^{T_1} \frac{c_a}{T} dT$$

$c_a/T > 0$  より,  $S(T = 0, a + \Delta a) > S(T = 0, a)$  となるが, 仮定からこれは起こり得ないから  $S(T = 0, a + \Delta a) \leq S(T = 0, a)$  となる。同様に  $T_2$  から出発して  $T_1 = 0$  とはなり得ないから  $S(T = 0, a + \Delta a) \geq S(T = 0, a)$  となり, 結局  $S(T = 0, a + \Delta a) = S(T = 0, a)$  となる。すなわち  $\Delta S = 0$ ,  $T = 0$  となる。したがって (6.36) の拡張

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (6.43)$$

が成り立つことになる。すなわち, あらゆる変化に対して, 絶対零度ではエントロピー変化は0となる。これを **Nernst** の定理という。したがって

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T = 0 \quad (6.44)$$

温度降下のため, 等エントロピー的に  $a \rightarrow a + \Delta a$  の変化を行うと

$$\left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T \Delta a + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a \Delta T = 0$$

よって

$$\left( \frac{\Delta T}{\Delta a} \right)_S = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a} = -\frac{T \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T}{c_a} \quad (6.45)$$

(6.42), (6.44) より (6.45) は  $T \rightarrow 0$  で  $\frac{0}{0}$  となる。 $a = V$  のとき, 統計力学より, 分子の方が分母より高次の微量であることが証明でき, 断熱膨張による温度低下は絶対零度近くでは期待できなくなる。通常 1K~2K 程度まで液体ヘリウム膨張で冷却し, それ以下は「断熱消磁」という方法で冷却される。磁場  $-A = \mathcal{H}$  の中に磁化  $a = M$  があるとポテンシャルエネルギーは  $-\mathcal{H}M$  であるから

$$TdS = dU - \mathcal{H}dM, \quad G = U - M\mathcal{H} - TS, \quad dG = -SdT - Md\mathcal{H}$$

となり,  $M = -\left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}} \right)_T$  となる。したがって

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathcal{H}} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\mathcal{H}$$

となる。よって

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \mathcal{H}}\right)_S = -\frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T}{c_H} = -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\mathcal{H} \quad (6.46)$$

常磁性物質では  $\frac{\partial M}{\partial T}$  は負であり、磁界の減少によって冷却できる。勿論  $T \rightarrow 0$  では  $\frac{\partial M}{\partial T} \rightarrow 0$  だから冷却は困難となる。ここでも熱力学の第3法則が確認される。

## 6.7 希薄溶液の蒸気圧

理想混合系の例として希薄な溶液を考える。溶液については、式(6.34)がそのまま使えるが、溶質については相互作用のため純粋物質の化学ポテンシャルをそのまま用いることができない。

いま温度  $T$  を一定として、温度  $T$  の表示を省略する。純粋物質の溶媒の蒸気圧を  $p$ 、溶媒のモル分率  $x$  の溶液の蒸気圧を  $p + \Delta p$  とする。純粋物質及び溶液について、(6.25) から相1(液相)と相2(蒸気相)の溶媒の化学ポテンシャルが等しいから

$$\mu^{(1)}(p, x=0, \dots) = \mu^{(2)}(p, x=0, \dots) \quad (6.47)$$

$$\mu^{(1)}(p + \Delta p, x^{(1)}, \dots) = \mu^{(2)}(p + \Delta p, x^{(2)}=0, \dots) \quad (6.48)$$

$$(6.49)$$

である。(6.5)より

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

だから、 $\Delta p$  は小さいとして  $\mu$  を展開すると、

$$\mu(p + \Delta p, x, \dots) \approx \mu(p, x, \dots) + v \Delta p \quad (6.50)$$

となる。(6.34), (6.50) を考慮して (6.47), (6.48) の差をとると

$$kT \log x^{(1)} + v^{(1)} \Delta p = kT \log x^{(2)} + v^{(2)} \Delta p$$

$$\Delta p = \frac{kT}{v^{(2)} - v^{(1)}} \log \frac{x^{(1)}}{x^{(2)}} \quad (6.51)$$

(6.14)と同様に液層での体積  $v^{(1)}$  を無視し、蒸気相では理想気体の状態方程式にしたがうとし、さらに溶質は非揮発性 ( $x^{(2)} = 1$ ) とすると (6.51) は

$$\Delta p = p \log x^{(1)}$$

溶液での溶質のモル分率を  $x_s$  とすると、 $x^{(1)} = 1 - x_s$  だから希薄溶液の仮定を用いると

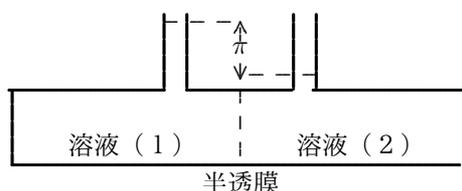
$$\Delta p = -p x_s \quad (6.52)$$

すなわち、希薄溶液の蒸気圧の降下は溶質の濃度に比例する (R a o u l t の法則)。

沸点は蒸気圧が大気圧に達する温度であるから、溶液では同じ温度での蒸気圧が純粋な溶媒に対して降下するから、沸点は上昇することになる。

## 6.8 浸透圧

生物の細胞膜や膀胱膜などのように、物質を選択的に透過させる膜を半透膜という。図のように濃度の違う溶液を半透膜で2分しておくと、濃度の薄い溶液から濃い液へ溶液が透過し、両者の液面に差ができる。この圧力差  $\pi$  を浸透圧 (osmotic pressure) という。



溶液 (1) と溶液 (2) で温度が等しいとすると、半透膜を透して溶媒が平衡状態にあるから (6.48) と同様に

$$\mu(p^{(1)}, x^{(1)}, \dots) = \mu(p^{(2)}, x^{(2)}, \dots) \quad (6.53)$$

が成り立つ。(6.53) の両辺か  $\mu(p^{(1)}, x^{(2)}, \dots)$  を引くと

$$\mu(p^{(1)}, x^{(1)}, \dots) - \mu(p^{(1)}, x^{(2)}, \dots) = \mu(p^{(2)}, x^{(2)}, \dots) - \mu(p^{(1)}, x^{(2)}, \dots) \approx -v \cdot (p^{(1)} - p^{(2)})$$

このとき浸透圧  $\pi$  は

$$\pi = p^{(1)} - p^{(2)}$$

だから

$$\begin{aligned} \pi &= -\frac{1}{v}(\mu(p^{(1)}, x^{(1)}, \dots) - \mu(p^{(1)}, x^{(2)}, \dots)) \\ &= -\frac{1}{v}kT \log \frac{x^{(1)}}{x^{(2)}} \end{aligned} \quad (6.54)$$

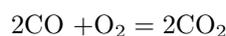
溶液 (2) を純粋溶液 ( $x^{(2)} = 1$ ) とし、希薄溶液 (1) の溶質のモル分率を  $x_s$  とすると

$$\begin{aligned} \pi &= -\frac{1}{v}kT \log (1 - x_s) \\ &= \frac{nRT}{V} \quad \text{van't Hoff の公式} \end{aligned} \quad (6.55)$$

ここで  $n$  は体積  $V$  のなかの溶質のモル数である。van't Hoff の公式はかなりよく実験と一致する。電解質などではイオンのクーロンの相互作用を考慮に入れなければならないことがわかっている。

## 6.9 化学平衡

熱学は熱平衡条件を満たす全ての系を対象とするが、化学反応をする系も熱学の対象となる。平衡状態は熱学の一般的枠組みだけでもとめられる。一酸化炭素の燃焼



で  $\text{CO}, \text{O}_2$  を反応物,  $\text{CO}_2$  を生成物という。一般に反応  $r$  を

$$\sum n_i X_i = \sum n_p X_p \quad (\text{反応 } r) \quad (6.56)$$

と表す。各反応  $r$  について熱平衡でなければならない。反応は温度、圧力が一定で閉じた条件でおこるとする。このとき 前節の (5.27) と同じ平衡条件がなりたつ。

$$(\delta G)_{T,p} = \sum \mu_i \delta N_i > 0 \quad (6.57)$$

任意に指定した状態から数えて、分子単位の反応 (6.56) が生じた数を反応座標  $\tau_r$  とする。

$$\sum \mu_i \delta N_i = \sum_{\tau} \left( \sum n_p \mu_p - \sum n_i \mu_i \right) \delta \tau_r$$

(6.57) から変分の 1 次の項が 0 であることを要求して

$$\sum n_i \mu_i = \sum n_p \mu_p \quad (\text{反応 } r) \quad (6.58)$$

となる。理想混合系の化学ポテンシャル (6.34) を仮定すると

$$\begin{aligned} \sum n_i \mu_i^0 + kT \sum n_i \log x_i &= \sum n_p \mu_p^0 + kT \sum n_p \log x_p \\ \sum n_i \mu_i^0 - \sum n_p \mu_p^0 &= kT \left\{ \sum n_p \log x_p - \sum n_i \log x_i \right\} \\ \therefore \log \frac{\prod x_p^{n_p}}{\prod x_i^{n_i}} &= \frac{\sum n_i \mu_i^0 - \sum n_p \mu_p^0}{kT} \end{aligned}$$

よって

$$\frac{\prod x_p^{n_p}}{\prod x_i^{n_i}} = K(p, T) \quad (6.59)$$

$$\text{ただし } K(p, T) = \exp \frac{\sum n_i \mu_i^0 - \sum n_p \mu_p^0}{kT} \quad (6.60)$$

(6.59), (6.60) は **Goldberg** と **Waagen** の質量作用の法則といわれる。平衡定数 (6.60) はそれぞれの純粋系の化学ポテンシャルから求められる。化学ポテンシャルは (6.19) より、それぞれの純粋系のエンタルピー、エントロピーが温度、圧力の関数としてわかっていればきまる。反応は (6.56) の左辺から右辺へ、右辺から左辺へ相互に起こるが、温度、圧力で決まる平衡定数  $K(p, T)$  にしたがって平衡点に達する。しかし反応は単独で起こることは少なく、いくつかの反応が平行して起こりそれらを連立させて解かねばならない。

我々はこのメモで、熱現象をマクロな立場に立脚して統一的に取り扱った。それは主に第 2 法則に基づいて展開されたものである。第 2 法則は基本原理であり、証明はできないが第 2 章ではマクロな立場からそれを確認した。ミクロな取り扱いにおいても、第 2 法則は証明に近い根拠はある。我々はそれにはふれなくて、平衡条件からいくつかの結論、局所平衡 (4 章 (5.33)), 2 相平衡の Clapeyron の式、そして化学平衡の (6.59) などについて、簡単なミクロな解釈ができることを、化学平衡を例として考察してみよう。

反応 (6.56) について熱平衡状態にあるとは、反応がマクロに見てもはや進行しないことであり、それはミクロに見て単位時間あたりの左辺から右辺への反応 (正反応) の数と右辺から左辺への反応 (逆反応) の数が等しくなる状態と考えられる。反応はそれぞれの分子の衝突によって起こり、衝突の確率は、一酸化炭素、酸素の分子の密度を  $n_{CO}, n_{O_2}$  とすると、 $n_{CO} \cdot n_{O_2}$  に比例する。また逆反応の確率は二酸化炭素の密度を  $n_{CO_2}$  とすると  $n_{CO_2}^2$  に比例する。したがって化学平衡では  $n_{CO_2}^2 / n_{CO} \cdot n_{O_2}$  は密度によらず、温度だけの関数となる。同じことを定圧の条件で導いたのが (6.59) である。ところで反応 (6.56) はいわゆる発熱反応であり、反応の際、熱エネルギーを外部に放出する。これは同じ温度の反応生成物の内部エネルギーが反応物の内部エネルギーより小さいことを意味する。熱平衡状態では反応も逆反応も自由に行った結果であり、温度が低く、粒子の熱運動の平均的なエネルギーが、反応によって発生する熱量に比べて小さい場合には、ほとんどがエネルギーの低い状態になっていると考えられる。また高温になるにしたがって  $CO$  と  $O_2$  に分離したエネルギーの高い状態が熱平衡状態といえる。

## 第7章 付録

### 7.1 メモメモ …… 物理定数と単位, 定数

アボガドロ数  $N_0 = 6.0221367 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} = 6.0221367 \times 10^{26} \text{kmol}^{-1}$

ガス定数  $R = 8.314510 \times 10^3 \text{J/K} \cdot \text{kmol}$

ボルツマン定数  $k = R/N_0 = 1.380658 \times 10^{-23} \text{J/K}$

電荷素量  $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{C}$

原子質量単位  $u = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{kg}$

熱の仕事当量  $1 \text{cal} = 4.186 \text{J}$

1 気圧 (atm) =  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$

絶対温度  $T$  (K) =  $273.15 + t$ ,  $t$  (°C)

自然対数の底  $e = 2.718$ ,  $\log 2 = 0.693$ ,  $\log 3 = 1.0986$ ,  $\log 5 = 1.609$

### 7.2 偏導関数

理想気体では, 2つの独立な状態量を与えると状態が決まった。以下は2変数, 3変数の関数について, 応用上の利便性に重点を置いたまとめである。

1 関数  $z = f(x, y)$  について, 極限

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x &= \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \end{aligned} \quad (7.1)$$

が存在するとき,  $z = f(x, y)$  は  $(x, y)$  で偏微分可能という。ある領域で偏微分可能で  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ ,  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  を  $x, y$  の関数と見たとき, これらを偏導関数という。 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ ,  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  はまた  $f_x(x, y)$ ,  $f_y(x, y)$  とも表せられ,  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ ,  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  での極限操作で変化させない方の変数  $y, x$  が明白であるときは, それぞれ  $\frac{\partial z}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial z}{\partial y}$  あるいは  $z_x, z_y$  と表すこともある。

例

$$f(x, y) = x^2y - xy^2 \text{ の時, } f_x = 2xy - y^2, f_y = x^2 - 2xy$$

$$f(x, y) = r = \sqrt{x^2 + y^2} \text{ の時, } f_x = r_x = \frac{x}{r}, f_y = r_y = \frac{y}{r}$$

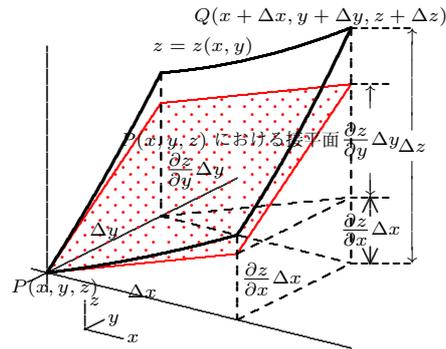
$$f(x, y) = \frac{1}{r}, r = \sqrt{x^2 + y^2} \text{ のとき, } f_x = \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x}{r^3}, f_y = -\frac{y}{r^3}$$

2

$z = f(x, y)$  関数について,  
 $(x, y)$  における増分  $\Delta x, \Delta y$  に無関係に  
 $X(x, y), Y(x, y)$  が決まり

$$\begin{aligned} \Delta z &\equiv f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= X(x, y)\Delta x + Y(x, y)\Delta y + o(\Delta\rho) \quad (7.2) \\ \Delta\rho &= \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2} \end{aligned}$$

と表せるとき,  $z = f(x, y)$  は  $(x, y)$  で全微分可能という。



$z = f(x, y)$  が  $(x, y)$  で全微分可能のとき,  $z = f(x, y)$  は  $(x, y)$  で連続で, 偏微分可能で (7.2) の  $X(x, y), Y(x, y)$  は

$$X(x, y) = f_x(x, y), \quad Y(x, y) = f_y(x, y)$$

となる。逆に  $z = f(x, y)$  が  $(x, y)$  の近傍で連続な偏導関数を持てば,  $(x, y)$  で全微分可能である (証明略)。

3

$(x, y)$  の近傍で偏導関数  $f_{xy}(x, y), f_{yx}(x, y)$  が連続ならば,

$$f_{xy}(x, y) = f_{yx}(x, y) \quad (7.3)$$

である (証明略)。

4

全微分可能な関数  $z = f(x, y)$  について, (7.2) の主要部分を全微分  $dz$  と定義する。すなわち

$$dz \equiv f_x(x, y)\Delta x + f_y(x, y)\Delta y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y \quad (7.4)$$

特に,  $f(x, y) = x$  とすると,  $dx = \Delta x$ ,  $f(x, y) = y$  とすると,  $dy = \Delta y$  より

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (7.5)$$

となる。

5

逆に単連結領域で連続な偏導関数をもつ関数  $X(x, y), Y(x, y)$  について, 微分形

$$X(x, y)dx + Y(x, y)dy \quad (7.6)$$

が, ある関数  $z$  が存在して

$$dz = X(x, y)dx + Y(x, y)dy \quad (7.7)$$

となるとき, (7.6) は完全微分形という。このとき

$$X(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad Y(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

だから,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$  より

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (7.8)$$

となる。これは (7.6) が完全微分形である必要条件である。一方 (7.8) が成り立てば,  $z(x, y)$  を

$$z(x, y) = \int_a^x X(x, b) dx + \int_b^y Y(x, y) dy \quad (7.9)$$

で定義すると

$$\frac{\partial z}{\partial x} = X(x, y), \quad \frac{\partial z}{\partial y} = Y(x, y)$$

となり,  $z(x, y)$  は (7.7) を満たす, すなわち (7.6) は完全微分形である。よって (7.8) は (7.6) が完全微分形である必要十分条件である。

**6** 同様に 3 変数について, 微分形

$$X(x, y, z) dx + Y(x, y, z) dy + Z(x, y, z) dz \quad (7.10)$$

が, ある関数  $u(x, y, z)$  が存在して, その全微分が

$$du = X(x, y, z) dx + Y(x, y, z) dy + Z(x, y, z) dz \quad (7.11)$$

で表せる, すなわち

$$X(x, y, z) = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad Y(x, y, z) = \frac{\partial u}{\partial y}, \quad Z(x, y, z) = \frac{\partial u}{\partial z} \quad (7.12)$$

となるとき, (7.10) は完全微分形という。

(7.10) が完全微分形である必要十分条件は

$$\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \quad (7.13)$$

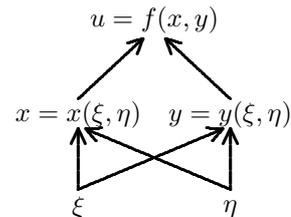
である。必要なことは  $\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}, \dots$  より得られる。また一方 (7.13) が成り立てば, (7.10) の  $(a, b, c)$  から  $(x, y, z)$  への線積分を  $x$  軸方向に  $(a, b, c)$  から  $(x, b, c)$ ,  $y$  軸方向に  $(x, b, c)$  から  $(x, y, c)$ ,  $z$  軸方向に  $(x, y, c)$  から  $(x, y, z)$  の線積分に分割して,  $u(x, y, z)$  を

$$u(x, y, z) = \int_a^x X(x, b, c) dx + \int_b^y Y(x, y, c) dy + \int_c^z Z(x, y, z) dz \quad (7.14)$$

で定義すると  $u(x, y, z)$  は (7.12) が成り立ち (7.11) を満たす, すなわち (7.10) は完全微分形となる。

**7**  $u = f(x, y)$  が全微分可能で,  $x = x(\xi, \eta), y = y(\xi, \eta)$  が偏微分可能ならば,  $u = f(x(\xi, \eta), y(\xi, \eta))$  も偏微分可能で

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial \xi} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{cases} \quad (7.15)$$



ここで Jacobi 行列式 (Jacobian)

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} \quad (7.16)$$

を定義すると, (7.15) を解いて

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\frac{\partial(u, y)}{\partial(\xi, \eta)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\frac{\partial(x, u)}{\partial(\xi, \eta)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}}, \quad \text{ただし } \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \neq 0 \quad (7.17)$$

となる。とくに

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial(x, u)}{\partial(x, y)} \quad (7.18)$$

一般の変数変換を考える。変数の組  $(x) = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  を変数の組  $(y) = (y_1, y_2, \dots, y_n)$  へ変換し, 続いてもう一つの組  $(z) = (z_1, z_2, \dots, z_n)$  へ変換するとする。Jacobi 行列式 (Jacobian) を

$$\frac{\partial(x)}{\partial(y)} = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_1, \dots, y_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_2}{\partial y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial x_n}{\partial y_1} & \frac{\partial x_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

で定義する。

$$\left( \frac{\partial(x)}{\partial(z)} \right)_{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial z_k} = \sum_j \left( \frac{\partial(x)}{\partial(y)} \right)_{ij} \left( \frac{\partial(y)}{\partial(z)} \right)_{jk}$$

だから

$$\frac{\partial(x)}{\partial(z)} = \frac{\partial(x)}{\partial(y)} \frac{\partial(y)}{\partial(z)} \quad (7.20)$$

となる。これを繰り返して

$$\frac{\partial(x)}{\partial(w)} = \frac{\partial(x)}{\partial(y)} \frac{\partial(y)}{\partial(z)} \frac{\partial(z)}{\partial(\cdot)} \dots \frac{\partial(\cdot)}{\partial(w)} \quad (7.21)$$

となる。また (7.20) で  $(z) = (x)$  とすると

$$\frac{\partial(x)}{\partial(y)} = \left( \frac{\partial(y)}{\partial(x)} \right)^{-1} \quad (7.22)$$

となる。

$u = u(x, y, z)$  にたいして

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\partial(u, y, z)}{\partial(x, y, z)}, \quad \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\partial(x, u, z)}{\partial(x, y, z)}, \quad \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} = \frac{\partial(x, y, u)}{\partial(x, y, z)} \quad (7.23)$$

とくに,  $f(x, y, z) = 0$  の関係があると

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}, \quad \dots \quad (7.24)$$

となる。さらに

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} = -\frac{\partial(x, z)}{\partial(z, y)} = -\frac{\partial(x, z)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, y)} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

より

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \quad (7.25)$$

となる。これは  $z = z(x, y)$  として、 $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$  で  $dz = 0$  から直ちに求められる。

- 8**  $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (X(x, y, z), Y(x, y, z), Z(x, y, z))$  が単連結領域で連続とすると、 $\mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz$  が完全微分形である条件は、 $A(a, b, c)$  から  $P(x, y, z)$  へ至る任意の積分路  $\Gamma$  について線積分が途中の道筋  $\Gamma$  によらず一意に決まる、すなわち

$$\int_{\Gamma} (X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz) = \int_{\Gamma} \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = u(x, y, z) - u(a, b, c) \quad (7.26)$$

であることである。これは Stokes の定理（電磁気学メモ参照）からも確認できる。

$\mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$  が完全微分形とする。(7.14)での積分路による  $du = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$  を満たす積分  $u$  は存在する。したがって一般の積分路についても

$$\begin{aligned} \int_A^P \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} &= \int_A^P (X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz) \\ &= \int_A^P \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{dy}{dx} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{dz}{dx}\right) dx \\ &= \int_a^x \frac{du}{dx} dx = u(x, y, z) - u(a, b, c) \end{aligned}$$

となり、積分は途中の経路によらない。逆に、積分  $u$  が積分路によらないならば

$$\Delta u = u(x + \Delta x, y, z) - u(x, y, z) = \int_{(x, y, z)}^{(x + \Delta x, y, z)} X(x, y, z) dx = X(x + \theta \Delta x, y, z) \Delta x, \quad (0 < \theta < 1)$$

より

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} X(x + \theta \Delta x, y, z) = X(x, y, z)$$

などとなり、 $\mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$  は完全微分形となる。

## 7.3 開いた系でのエネルギー収支とエクセルギー収支

### 7.3.1 理想混合系

気体  $i$  を  $w_i$  [kmol] ( $i = 1, 2, \dots, c$ ) 含む理想混合系を考える。系は  $w = \sum_i w_i$  [kmol] からなり、各気体のモル分率は  $x_i = w_i/w$  となる。各気体の純粋系での 1 [kmol] 当たりのエンタルピー、内部エネルギー、体

積, エントロピーを  $h_i(T), u_i(T), v_i(T), s_i^0(T, p)$  とすると

$$pv_i = RT \quad (7.27)$$

$$h_i(T) = u_i(T) + RT \quad (7.28)$$

$$\begin{aligned} s_i^0(T, p) &= \int_{T_0, p_0}^{T, p} \frac{dQ}{T} + s_i^0(T_0, p_0) \\ &= \int_{T_0, p_0}^{T, p} \frac{dh_i(T) - v_i dp}{T} + s_i^0(T_0, p_0) \end{aligned} \quad (7.29)$$

混合のエントロピーを考慮すると

$$s_i(T, p, x_i) = s_i^0(T, p) - R \ln x_i \quad (7.30)$$

混合ガスの 1[kmol] 当たりの各物理量, 及び系の物理量は量は

$$u(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} x_i u_i(T) \quad (7.31)$$

$$h(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} x_i h_i(T) \quad (7.32)$$

$$v(T, p, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} x_i v_i, \quad \rho = 1/v \quad (7.33)$$

$$s(T, p, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} x_i s_i(T, p, x_i) \quad (7.34)$$

$$U = wu(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} w_i u_i(T) \quad (7.35)$$

$$V = wv(T, p, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=c} w_i v_i \quad (7.36)$$

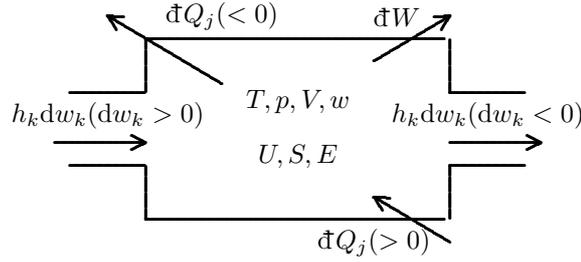
また第一法則より

$$dU = dQ - pdV \quad (7.37)$$

基準状態を  $(T_0, p_0, \mathbf{x}_0)$  としたときのエクセルギーは

$$\begin{aligned} E &= U - U_0 - p_0(V_0 - V) - T_0(S - S_0) \\ E - E_0 &= w\{e(T, \mathbf{x}) - e(T_0, \mathbf{x}_0)\} = \sum w_i \{e_i(T) - e_i(T_0)\} \\ V - V_0 &= w\{v(T, p, \mathbf{x}) - v(T_0, p_0, \mathbf{x}_0)\} = \sum w_i \{v_i(T) - v_i(T_0)\} \\ S - S_0 &= w\{s(T, p, \mathbf{x}) - s(T_0, p_0, \mathbf{x}_0)\} \\ &= \sum_{i=1}^{i=c} w_i [s_i^0(T, p) - R \ln x_i] - \{s_i^0(T_0, p_0) - R \ln x_{0i}\} \end{aligned} \quad (7.38)$$

となる。



境界（仮想的な境界でもよい）で囲まれた体積  $V$  に、出入り口  $k$  を  $dw_k$  の物質が通り（ $dw_k > 0$  の時流入， $dw_k < 0$  の時流出），境界  $j$  から熱  $\delta Q_j (< 0)$  が流入や，熱  $\delta Q_j (> 0)$  が流出し，さらに体積変化  $dV$  による仕事を  $\delta W (> 0)$  のとき外部に仕事をする）とする。 $k, j$  は複数個あってもよく，そのときは各項について，個数だけの和を取るとする。

$$\delta Q = \sum \delta Q_j, \quad dw = \sum dw_k$$

$$\begin{aligned} d(U - U_0) &= \delta Q + \sum_k h(T_k, \mathbf{x}_k) dw_k - pdV - \sum_i u_i(T_0) dw_i \\ &= \delta Q + \sum_k \{h(T_k, \mathbf{x}_k) - h(T_0, \mathbf{x}_k)\} dw_k - pdV + p_0 dV_0 \end{aligned} \quad (7.39)$$

$$\begin{aligned} \sum_i w_i du_i(T) &= \sum_i w_i d\{u_i(T) - u_i(T_0)\} = d(U - U_0) - \sum_i \{u_i(T) - u_i(T_0)\} dw_i \\ &= \delta Q - pdV + \sum_k \{h(T_k, \mathbf{x}_k) - u(T, \mathbf{x}_k)\} dw_k \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(S - S_0) &= \sum_i w_i \{ds_i^0(T, p) - R \ln x_i - ds_i^0(T_0, p_0) + R \ln x_{0i}\} \\ &\quad + \sum_i \{s_i^0(T, p) - R \ln x_i - s_i^0(T_0, p_0) + R \ln x_{0i}\} dw_i \\ &= \sum_i w_i \frac{du_i(T) + p dv_i(T, p)}{T} + \sum_i \{s_i(T, p, x_i) - s_i(T_0, p_0, x_{0i})\} dw_i \end{aligned}$$

これらを (7.38) に適用して

$$\begin{aligned} dE &= d(U - U_0) - p_0(dV_0 - dV) - T_0 d(S - S_0) \\ &= \delta Q + \sum_k \{h(T_k, \mathbf{x}_k) - h(T_0, \mathbf{x}_k)\} dw_k - pdV + p_0 dV_0 - p_0(dV_0 - dV) \\ &\quad - \frac{T_0}{T} [\delta Q - pdV + \sum_k \{h(T_k, \mathbf{x}_k) - e(T, \mathbf{x}_k)\} dw_k + \sum_i w_i p dv_i] \\ &\quad - T_0 \sum_i \{s_i^0(T, p) - R \ln x_i - s_i^0(T_0, p_0) + R \ln x_{0i}\} dw_i \\ &= \frac{T - T_0}{T} \delta Q - (p - p_0) dV + \sum_k \left[ h(T, \mathbf{x}_k) - h(T_0, \mathbf{x}_k) \right. \\ &\quad \left. - T_0 \{s^0(T, p, \mathbf{x}_k) - s^0(T_0, p_0, \mathbf{x}_k) - \sum_i R x_{ki} \ln \frac{x_{ki}}{x_{0i}}\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{T - T_0}{T} \{h(T_k, \mathbf{x}_k) - h(T, \mathbf{x}_k)\} - T_0 \sum_i R x_{ki} \ln \frac{x_{ki}}{x_i} \right] dw_k \end{aligned}$$

ここで

$$e^0(T, p, \mathbf{x}) = h(T, \mathbf{x}) - h(T_0, \mathbf{x}) - T_0\{s^0(T, p, \mathbf{x}) - s^0(T_0, p_0, \mathbf{x})\} \quad (7.40)$$

$$e(T, p, \mathbf{x}) = e^0(T, p, \mathbf{x}) + T_0 \sum_i R x_i \ln \frac{x_i}{x_{0i}} \quad (7.41)$$

を定義すると

$$dE = \frac{T - T_0}{T} \delta Q - (p - p_0) dV + \sum_k \left[ e(T_k, p_k, \mathbf{x}_k) - T_0 \left\{ \frac{h(T_k, \mathbf{x}_k) - h(T, \mathbf{x}_k)}{T} - s^0(T_k, p_k, \mathbf{x}_k) + s^0(T, p, \mathbf{x}_k) + \sum_i R x_{ki} \ln \frac{x_{ki}}{x_i} \right\} \right] dw_k \quad (7.42)$$

となる。(7.42) の右辺第1項は熱  $\delta Q$  での加熱によるエクセルギー変化, 第2項は体積仕事による変化を表している。第3項で流出のみを考えると,  $T_k = T, p_k = p$  となり後半部は消え, (7.40) の  $e(T, p, \mathbf{x})$  は流動のエクセルギーを表していることがわかる。

(7.42) の右辺第3項について流入の条件では

$$\begin{aligned} & -T_0 \left\{ \frac{h(T_k, \mathbf{x}_k) - h(T, \mathbf{x}_k)}{T} - s^0(T_k, p_k, \mathbf{x}_k) + s^0(T, p, \mathbf{x}_k) \right\} \\ & = -T_0 \left\{ \int_T^{T_k} \frac{t - T}{t \cdot T} c_p(t, \mathbf{x}_k) dt + R x_{ki} \ln \frac{p_k}{p} \right\} \leq 0 \end{aligned} \quad (7.43)$$

$$-T_0 \sum_i R x_{ki} \ln \frac{x_{ki}}{x_i} \leq 0 \quad (7.44)$$

と変形でき, 流入に伴うエクセルギー変化は, 流入エクセルギー  $e(T_k, p_k, \mathbf{x}_k)$  と流入エンタルピーと系のエンタルピーの差だけの加熱のエントロピーの増加による損失 (混合損失) の和であり, 後者は流入の条件 ( $p_k > p$ ) のもとで常に負であることがわかる。

一般に開いた系においても, エクセルギーの損失は

$$E_{lost} = T_0 \Delta S \quad (7.45)$$

の関係となっている (Gouy-Stodolaの定理)。

循環過程では, 1サイクルのはじめと終わりは同じ状態であるから, 状態量は全て同じ値となる。系が循環過程をすると, (7.39) を1サイクルにわたって積分して

$$\begin{aligned} (1 \text{ サイクルの仕事}) &= (\text{熱の出入り} = \text{流入熱量} - \text{流出熱量}) \\ &+ (\text{物質の流入のエンタルピー}) \\ &- (\text{物質の流出のエンタルピー}) \end{aligned} \quad (7.46)$$

を得る。一方 (7.42) を1サイクルにわたって積分すると

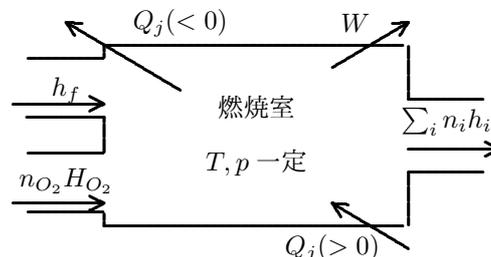
$$\begin{aligned} (1 \text{ サイクルの仕事}) &= (\text{熱の出入りによるエクセルギー変化}) \\ &+ (\text{物質の流入のエクセルギー}) \\ &- (\text{混合損失}) - (\text{物質の流出のエクセルギー}) \end{aligned} \quad (7.47)$$

となる。(7.46), (7.47) は循環過程の1サイクルにわたるエネルギー収支, エクセルギー収支という。

### 7.3.2 可逆燃焼

燃料は空気中の酸素と反応し，熱，光を放出し，それらから仕事を取り出すことができる。したがって燃料はエクセルギーを持ち，化学エクセルギーと呼ばれる。

いま 1[kmol] の燃料とその酸化に必要な  $n_{O_2}$ [kmol] の酸素が燃焼室に入り，等温，等圧の条件で反応し， $n_i$ [kmol] の反応生成物 ( $i = 1, 2, \dots$ ) となって燃焼室を出ていくとする。この過程で系に熱  $Q = \sum_j Q_j$  が流入し，外界に仕事  $W$  をしたとする。



熱力学の第 1 法則から

$$h_f(p, T) + n_{O_2} h_{O_2}(p, T) = \sum n_i h_i(p, T) - Q + W, \quad Q = \sum Q_j \quad (7.48)$$

となる。

$$\Delta h(p, T) = h_f(p, T) + n_{O_2} h_{O_2}(p, T) - \sum n_i h_i(p, T) \quad (7.49)$$

を発熱量， $-\Delta h(p, T)$  を反応エンタルピーという。発熱量は温度  $T$ ，圧力  $p$  に依存する。またエントロピーは

$$s_f(p, T) + n_{O_2} s_{O_2}(p, T) \leq \sum n_i s_i(p, T) - \frac{Q}{T} \quad (7.50)$$

となる。等号は可逆変化の時のみである。(7.49)と同様に，

$$\Delta s(p, T) = s_f(p, T) + n_{O_2} s_{O_2}(p, T) - \sum n_i s_i(p, T) \quad (7.51)$$

を反応エントロピーという。(7.48)(7.50)に代入して

$$\Delta h(p, T) = -Q + W, \quad \Delta s(p, T) \leq -\frac{Q}{T}$$

まとめると

$$W \leq \Delta h(p, T) - T\Delta s(p, T) = \Delta\mu(p, T) \quad (7.52)$$

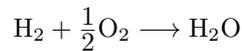
したがって可逆燃焼過程で得られる仕事量はギブス自由エネルギーの減少量  $\Delta\mu(p, T)$  に等しい。(5.27)から等温  $T$ ，等圧  $p$  での変化はギブスの自由エネルギーの減少する方向に進行する。

以下にいくつかの物質のエンタルピーとエントロピーを示す。単体の基準状態のエンタルピーを 0 とし，また絶対零度でのエントロピーは第三法則に基づいて 0 としてある。

標準状態 ( $p=1\text{atm}=0.101325\text{MPa}, T=25^\circ\text{C}$ ) における熱力学的定数

| 物質         | 記号                            | 分子量   | エンタルピー<br>[MJ/kmol] | エントロピー<br>[kJ/kmol·K] |
|------------|-------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|
| 水素 (気体)    | H <sub>2</sub>                | 2.016 | 0                   | 130.6                 |
| 酸素 (気体)    | O <sub>2</sub>                | 32.00 | 0                   | 205.0                 |
| 窒素 (気体)    | N <sub>2</sub>                | 28.01 | 0                   | 191.5                 |
| 空気 (気体)    |                               |       |                     | 198.5                 |
| 一酸化炭素 (気体) | CO                            | 28.01 | -110.5              | 197.6                 |
| 二酸化炭素 (気体) | CO <sub>2</sub>               | 44.01 | -395.5              | 213.6                 |
| メタン (気体)   | CH <sub>4</sub>               | 16.04 | -74.8               | 186.2                 |
| プロパン (気体)  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 44.10 | -103.9              | 269.9                 |
| 炭素 (固体)    | C                             | 12.01 | 0                   | 5.74                  |
| 水 (気体)     | H <sub>2</sub> O              | 18.02 | -241.8              | 188.7                 |
| 水 (液体)     | H <sub>2</sub> O              | 18.02 | -285.8              | 69.9                  |

標準状態  $p = 1\text{atm}$ ,  $T = 298.15\text{K}(25^\circ\text{C})$  での水素の燃焼を考える。



生成物の H<sub>2</sub>O が液体の時

$$\Delta h(p, T) = h_{\text{H}_2}(p, T) + \frac{1}{2}h_{\text{O}_2}(p, T) - h_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = 285.8 + 0 - 0 = 285.8[\text{MJ/kmol}]$$

$$\Delta s(p, T) = s_{\text{H}_2}(p, T) + \frac{1}{2}s_{\text{O}_2}(p, T) - s_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = 130.6 + \frac{1}{2} \times 205.0 - 69.9 = 163.2[\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}]$$

また最大仕事  $W = \Delta\mu(p, T)$  は

$$W = \Delta\mu(p, T) = \Delta h(p, T) - T\Delta s(p, T) = 285.8 - 298.15 \times 0.1632 = 237.1[\text{MJ/kmol}]$$

生成物の H<sub>2</sub>O が気体の時

$$\Delta h(p, T) = 241.8[\text{MJ/kmol}], \quad \Delta s(p, T) = 237.1[\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}], \quad W = 228.6[\text{MJ/kmol}]$$

生成物の H<sub>2</sub>O が液体の時と気体の時では標準状態での水の気化熱 (44.0MJ/kmol=582cal/g) の分だけ  $\Delta h(p, T)$  に差がある。生成物の水 H<sub>2</sub>O が液体の時の発熱量を高発熱量, 気体の時の発熱量を低発熱量という。ただし最大仕事  $W$  の差は気化熱より小さい。以下にいくつかの燃焼反応での最大仕事を示す。

標準状態 ( $p=1\text{atm}=0.101325\text{MPa}, T=25^\circ\text{C}$ ) における最大仕事

| 反応  |      | $\Delta h$<br>[MJ/kmol] | $\Delta s$<br>[kJ/kmol·K] | $\Delta\mu$<br>[MJ/kmol] |
|---|------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                 | 高発熱量 | 285.8                   | 163.2                     | 237.1                    |
|   | 低発熱量 | 241.8                   | 44.4                      | 228.6                    |
| $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$           | 高発熱量 | 890.3                   | 242.8                     | 817.9                    |
|   | 低発熱量 | 802.3                   | 5.2                       | 800.7                    |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ | 高発熱量 | 2220                    | 374.5                     | 2108                     |
|   | 低発熱量 | 2044                    | -100.7                    | 2074                     |
| $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$                                     |      | 393.5                   | -2.8                      | 394.4                    |
| $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$                            |      | 110.5                   | -89.4                     | 137.2                    |
| $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$                         |      | 283.0                   | 86.5                      | 257.2                    |

それでは、燃料自身はどれだけのエクセルギーを持っているのだろうか。

いま 1[kmol] の燃料と酸素  $n_{O_2}$ [kmol] が燃焼室に入り、可逆燃焼をとする。燃料のエクセルギー  $e_f$ , 1[kmol] 当たりの酸素のエクセルギーを  $e_{O_2}$  とすると、燃焼室へ入るエクセルギーは  $e_f + n_{O_2}e_{O_2}$  となる。燃焼生成物 (i) の 1[kmol] 当たりのエクセルギーを  $e_i$  とする。標準状態の酸素、燃焼生成物のエクセルギーは 0 と考えられるから

$$e_{O_2} = -RT_0 \log x_{O_2}, \quad e_i = -RT_0 \log x_i$$

となる。ここで  $x_{O_2}, x_i$  はそれぞれ大気における酸素、燃焼生成物 i のモル分率である。ここでは一切の損失はないので

$$e_f + n_{O_2}e_{O_2} = \sum n_i e_i + \Delta\mu(p_0, T_0)$$

が成立し、標準状態の燃料のエクセルギーは

$$\begin{aligned} e_f &= \Delta\mu(p_0, T_0) + \sum n_i e_i - n_{O_2}e_{O_2} \\ &= \Delta\mu(p_0, T_0) - RT_0 \sum n_i \log x_i + n_{O_2}RT_0 \log x_{O_2} \end{aligned} \quad (7.53)$$

標準状態 ( $p=1\text{atm}=0.101325\text{MPa}, T=25^\circ\text{C}$ ) における空気のモル分率  $x_i$

|        | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
|--------|----------------|----------------|--------|-----------------|------------------|
| 飽和湿り空気 | 0.7565         | 0.2030         | 0.0090 | 0.0003          | 0.0312           |
| 乾き空気   | 0.7809         | 0.2095         | 0.0093 | 0.0003          |                  |

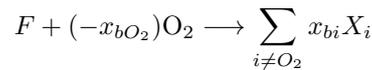
水素の低位発熱で求めたエクセルギーは

$$e_{H_2} = 237.1 - 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \times (-0.5 \log 0.2030) = 241.0[\text{MJ}/\text{kmol}]$$

となる。

### 7.3.3 燃焼

$dw_f$ [kmol] の燃料  $F$  が燃焼し、系の組成が  $dw_i = x_{bi}dw_f$ [kmol] だけ変化したとする。



これを以後

$$F \longrightarrow \sum_i x_{bi}X_i \quad (7.54)$$

と表記する。たとえば、 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$  のときは、 $x_{bO_2} = -0.5, x_{bH_2O} = 1$  とする。単位 [kmol] の燃料の燃焼によって  $\Delta x_b = \sum_i x_{bi}$ [kmol] が生成した。低発熱量を  $\Delta h_u$ 、燃料の基準状態での化学エクセルギーを  $e_{chem}$  とすると

$$\Delta h_u = h_f(T_0) - h(T_0, \mathbf{x}_b) \quad (7.55)$$

$$e_f = h_f - h_f(T_0) - T_0\{s_f - s_f(T_0, p_0)\} + e_{chem} \quad (7.56)$$

$$e_{chem} = h_f(T_0) - h(T_0, \mathbf{x}_b) - T_0\{s_f(T_0, p_0) - s^0(T_0, p_0, \mathbf{x}_b) + \sum_i R x_{bi} \ln x_{bi}\} \quad (7.57)$$

$dw_f$ [kmol] の燃料の投入による内部エネルギーの変化およびそれが燃焼する事によるエクセルギー変化は

$$d(U - U_0) = \{h_f - u(T_0, \mathbf{x}_b)\}dw_f = \{h_f - h_f(T_0) + \Delta h_u + RT_0\Delta x_b\}dw_f \quad (7.58)$$

$$dE_b = \left[ e^0(T, p, \mathbf{x}_b) + \frac{T - T_0}{T} \{h_f - h(T, \mathbf{x}_b)\} - T_0 \sum_i R x_{bi} \ln \frac{x_i}{x_{0i}} \right] dw_f \quad (7.59)$$

となる。エクセルギー生成率は

$$\begin{aligned} \text{if } h_f = h_f(T_0), \text{ then} \\ \frac{dE_b}{dQ_b} &= \frac{T - T_0}{T} + \frac{1}{\Delta h_u} \left[ e(T, p, \mathbf{x}_b) \right. \\ &\quad \left. - \frac{T - T_0}{T} \{h(T, \mathbf{x}_b) - h(T_0, \mathbf{x}_b)\} - T_0 \sum_i R x_{bi} \ln \frac{x_{bi}}{x_i} \right] \end{aligned} \quad (7.60)$$

となる。したがって燃焼によるエクセルギー損失は

$$\begin{aligned} dE_{loss} &= -dE = e_f dw_f - dE_b \\ &= \left[ e_f - e^0(T, p, \mathbf{x}_b) - \frac{T - T_0}{T} \{h_f - h(T, \mathbf{x}_b)\} + T_0 \sum_i R x_{bi} \ln \frac{x_i}{x_{0i}} \right] dw_f \end{aligned} \quad (7.61)$$

$$= T_0 \left[ s^0(T, p, \mathbf{x}_b) - s_f + \frac{1}{T} \{h_f - h(T, \mathbf{x}_b)\} + \sum_i R x_{bi} \ln x_i \right] dw_f = T_0 \Delta S \quad (7.62)$$

となる。(7.62)によると損失は、燃焼に伴う不可避的なエントロピー増加  $s^0(T, p, \mathbf{x}_b) - s_f$  の部分、発熱による燃焼ガスの加熱ともなうエントロピーの増大、言い換えれば(7.61)からカルノーサイクルの効率で加熱に伴う損失、さらに混合損失からなることがわかる。燃焼が進行するにしたがって、温度  $T$ 、組成  $\mathbf{x}$  は変化する。

積分した表現を得よう。燃焼はじめの空気 (Air, 普通新気と呼ばれるが、燃焼ガスが混ざったものでもよいと想定しておこう) を  $w_a$ 、温度を  $T_a$ 、組成を  $\mathbf{x}_a$  とする。単位 (1[kmol]) の燃料を完全燃焼させるのに要する空気を理論空気量  $w_{ath}$ [kmol] といい、理論空気量に対する新気の量を空気比 (air ratio, あるいは空気過剰率,  $\lambda$ ) という。空気中には 23.2%の酸素が含まれているから、理論空気量は  $w_{ath} = -x_{bO_2}/0.232$  となり、新気の空気量は  $w_a = \lambda w_{O_2th}$  となる。したがって燃焼の前後では



温度が  $T$  から  $T_g$  に変わったとすると、エネルギー保存則から

$$h_f + w_a h_a(T) = \sum_i x_{bi} h_i(T_g) + w_a h_a(T_g) \quad (7.64)$$

燃料の低発熱量を用いると

$$h_f - h_f(T_0) + \Delta h_u + w_a h_a(T) = h(T_g, \mathbf{x}_b) - h(T_0, \mathbf{x}_b) + w_a h_a(T_g) \quad (7.65)$$

となる。これより燃焼後の温度  $T_g$  が決定される。エクセルギー損失は

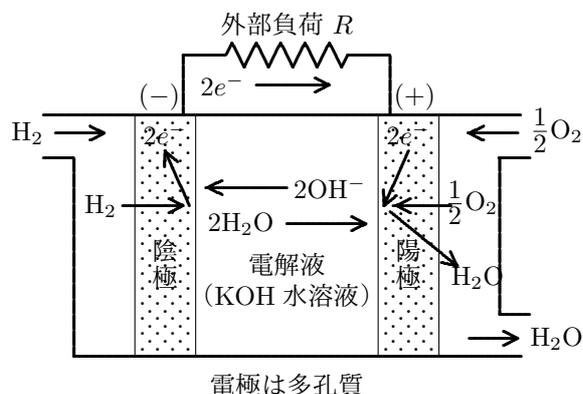
$$\begin{aligned} E_{loss} &= e_f + w_a e(T, \mathbf{x}_a) - e(T_g, \mathbf{x}_g) \\ &= T_0 \{s(T_g, p_g, \mathbf{x}_g) - s_f - w_a s(T, p, \mathbf{x}_a)\} \end{aligned} \quad (7.66)$$

となる。ここで燃焼ガスは 1 に規格化されていない組成  $\mathbf{x}_g (x_{gi} = w_a x_{ai} + x_{bi}, i = 1, 2, \dots)$  で示した。

### 7.3.4 燃料電池

前小節のように燃料を燃焼させると燃焼過程で大きなエクセルギーの損失がある。エネルギー有効利用の立場からより可逆燃焼に近い条件を実現することが求められる。燃料電池は燃焼という過程を経ないで直接電力を得ようとするものである。

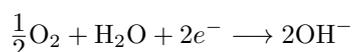
水素酸素燃料電池は、いわゆる水の電気分解と逆の反応を起こさせる。電解液によって、酸性、アルカリなどいくつかの型が考えられている。図はアルカリ性電解液を用いる場合の模式図である。



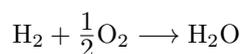
水素電極（陰極）では



の反応が起こり、2個の電子が放出され、酸素電極（陽極）では負荷を通過してきた2個の電子を用いて



の反応が起こり、全体として反応



を起こさせるものである。1kmolの水素が反応するとき、 $2N_0$ 個（ $N_0$ はアボガドロ数）の電子が移動、最大仕事は  $W = \Delta\mu(T, p)$  だから、電池の起電力  $V$  は

$$V = \frac{\Delta\mu(T, p)}{2eN_0}, \quad e \dots \text{電子の電荷} \quad (7.67)$$

となる。 $F = eN_0 = 9.64846 \times 10^7 [\text{C}/\text{kmol}]$ 、水素では  $\Delta\mu(25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = 237.1 [\text{MJ}/\text{kmol}]$  だから、最大  $V = 1.23 [\text{V}]$  の電圧が発生することになる。燃焼では低発熱量  $\Delta h = 285.8 [\text{MJ}/\text{kmol}]$  だから、理想的には熱エネルギーの電気エネルギーへの変換効率は  $\Delta\mu/\Delta h \approx 85\%$  となる。