

### §5.3 熱平衡状態の条件

(1) 孤立体系

$$dU=0, d'W=0 \quad (5.63)$$

より

$$dS > \frac{dU - d'W}{T} \quad (5.62)$$

より

$$dS > 0 \quad (5.64)$$

すなわち、 $S$ が極大のとき安定平衡の条件は、

$$\delta S = 0 \quad (5.70)$$

(2) 断熱体系

内部エネルギーの増は外部からの仕事に等しいので、

$$dU = d'W \quad (5.71)$$

ゆえに平衡条件は、 $dS = 0$  (5.72) より

$$\delta S = 0$$

(3) 等温体系

(5.5)と(5.28)より

$$dF + SdT < d'W \quad (5.73)$$

等温変化のためから  $dT = 0$ 。また外部からの仕事がない場合は  $d'W = 0$  とおくと

$$dF < 0 \quad (5.75)$$

よって一定温度、外部とのやり取りのない場合の平衡条件は  $F$ が極小のとき、すなわち

$$\delta F = 0 \quad (5.78)$$

## (4) 等温等压体系

(5.73) と (5.31)  $dG = dF + p dV + V dp$  及び  $dW = -p dV$  より,

$$dG + S dT < V dp \quad (5.79)$$

等温等圧より  $dT = 0$ ,  $dp = 0$  となる。

$$dG < 0 \quad (5.80)$$

よって  $G$  は減少する一方である。  $G$  が減少しつづいて平衡状態に達する。

$$dG = 0 \quad (5.83)$$

## 5.4 相の平衡と相律

気体
液体

↓ 物質が移動する系の熱平衡について考える

## (1) 相の平衡

1つの純粋な物質を考える。これが空間的に不均質に分かれているとき、それぞれの均質な部分を「相」と呼ぶ。

ex. 気相, 液相, 固相, ...  
常磁性相, 強磁性相, ...  
bcc相, fcc相, ...

いま均質な系を考え、この系1 molあたりのギブスの自由エネルギーを  $g$  とし、全体の mol 数を  $m$  とすると、

$$G = mg \quad (5.84)$$

ギブスの自由エネルギーは  $p, T$  を独立にとり、その熱力学関数なので、  
(5.32) より

$$dg = -s dT + v dp \quad (5.85)$$

$s, v$  は 1 mol あたりのエントロピーと体積である。

$$dG = m v dp \quad (5.86)$$

$$dG = m s dT \quad (5.87)$$

(5.84) を微分すると、

$$dG = m dg + g dm \quad (5.88)$$

より、(5.85) を二辺  $dG$  に乗ると、

$$\begin{aligned} dG &= m(v dp - s dT) + g dm = m v dp - m s dT + g dm \\ &= v dp - s dT + g dm \quad (5.89) \end{aligned}$$

ゆえに

$$g = \left( \frac{\partial G}{\partial m} \right)_{p, T} \quad (5.90)$$

と書ける。ここで  $g$  を「化学ポテンシャル」といふ。

## (2) 2相の平衡

液相, 気相それぞれの中のモル数と分子の自由エネルギーを  $(M, g')$ ,  $(M'', g'')$  とする。また系全体の体積を  $V$ , エンタルピーを  $S$

気相 $M', g'$
液相 $M'', g''$

とすると, (5.89) の拡張として,

(5.11)

$$\begin{aligned} dG &= d(G' + G'') = (V' + V'') dp - (S' + S'') dT + g' dm' + g'' dm'' \\ &= V dp - S dT + g' dm' + g'' dm'' \quad (5.91) \end{aligned}$$

相の平衡が成り立っている時は  $p, T$  は等しいから

$$dp = dT = 0$$

とすると,

$$dG = g' dm' + g'' dm'' \quad (5.92)$$

$$= \left( \frac{\partial G}{\partial m'} \right)_{p, T, m''} dm' + \left( \frac{\partial G}{\partial m''} \right)_{p, T, m'} dm'' \quad (5.93)$$

よって,

$$G = g' m' + g'' m'' \quad (5.94)$$

と書ける。

ここで等温定圧の条件下でつりあう条件は

§5.3(4)より

$$\delta G = 0 \quad (5.95)$$

$g$  は  $p, T$  の関数であり、ここで  $p, T$  は一定ならば変化するのは  $M, M''$  のみである。よって (5.94) (5.95) より,

$$g' \delta m' + g'' \delta m'' = 0$$

ここで  $\delta$  は「仮想的な微小変化」に関する量。  
 $\delta m$  の区別は、「山に登り降りた位置から頂上か谷底か中間かを知らぬのに同じを見れば  $\delta$  を用い、実際に移動するはず  $d$  を用いる」

系全体のモル数を  $M$  とすれば

$$M = M' + M'' \quad (5.97)$$

$M$  が保存されるので、

$$\delta M' + \delta M'' = 0 \quad \therefore \delta M' = -\delta M'' \quad (5.98)$$

(5.96) に代入すると、

$$(g' - g'') \delta M' = 0 \quad (5.99)$$

ゆえに、

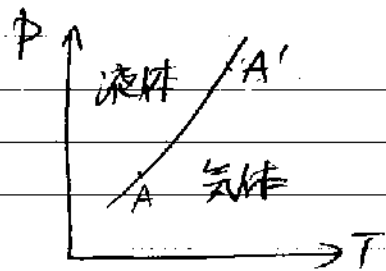
$$g' = g'' \quad (5.100)$$

$g'$ ,  $g''$  はそれぞれ  $(p, T)$  の関数だから、

$$g'(T, p) = g''(T, p) \quad (5.101)$$

は  $T$  と  $p$  の関係を決める式となる。

これを  $p-T$  図 (相図) と呼ぶ。上に  
7ページ以下は「蒸気圧曲線」と呼ぶ。



### (3) グラウマン-クラペイロンの式

蒸気圧曲線上の2点  $A(T, p)$  と  $A'(T+dT, p+dp)$  を考えると、(5.101)より

$$g'(T, p) = g''(T, p) \quad (5.102)$$

$$g'(T+dT, p+dp) = g''(T+dT, p+dp) \quad (5.103)$$

(10) の差をとると、

$$g'(T+dT, p+dp) - g'(T, p) = g''(T+dT, p+dp) - g''(T, p)$$

$\Delta x$  が小さい場合には  $f(x+\Delta x) - f(x) = f'(x) \Delta x$  が成り立つことを用いて、

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial g''}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g''}{\partial T}\right)_T dp \quad (5.104)$$

(5.85) 51)

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial T}\right)_P = -S', \quad \left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_T = -V' \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (5.105)$$

$$\left(\frac{\partial g''}{\partial T}\right)_P = -S'', \quad \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_T = -V''$$

51), (5.104)より

$$(S'' - S')dT = (V'' - V')dp \quad (5.106)$$

ゆえに  $p$ - $T$  図における蒸気圧曲線の勾配は、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} \quad (5.107)$$

1 mol の物質が等温等圧で液相から気相に移るときに外部から与えなければならない熱量 (潜熱) を  $L$  とすれば、

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} \text{ を考慮して}$$

$$S'' - S' = \frac{L}{T} \quad (5.108)$$

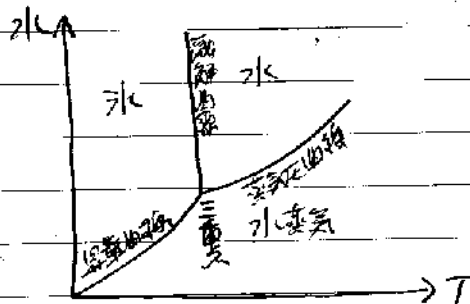
ゆえに、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V'' - V')} \quad (5.109)$$

これを「クラウジウス-クラペイロンの式」と呼ぶ。  
同様のことは相共存の場合にも言える。

$$g'(T, p) = g''(T, p) = g'''(T, p) \quad (5.110)$$

が成り立つ。

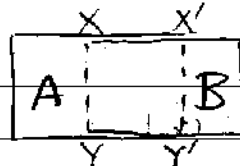
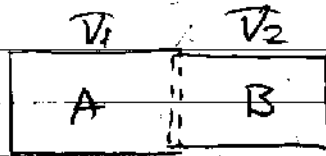


## 5.5 熱力学の応用

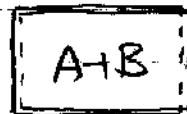
### (1) 理想気体の混合エントロピー

図のように2種類の理想気体A, B  
があり、それぞれ体積  $V_1, V_2$  中に  
 $M_1, M_2$  mol ずつあるとする。

初温  $T$  は等しいと、 $M = M_1 + M_2$   
とし。



このとき、気体Aが  $V_1$  から等温の  
状態膨張して  $V_1 + V_2$  に  $T_1, T_2$  とすると、  
その時のエントロピーの増は (4.58) より



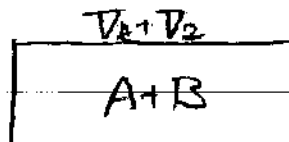
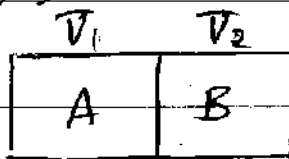
$$\Delta S_A = M_1 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (1)$$

同様に気体Bが  $V_2$  から  $V_1 + V_2$  に膨張した時は

$$\Delta S_B = M_2 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (2)$$

一方、図のように気体A, Bが入った箱を半透膜を通して  
平衡的に混合したとすると、仕事はさしず"内部エントロピー"  
の増もたないので"エントロピー"の変化もない。

すなわち右図のように気体A, B  
があったとき、間の壁を取り去って  
混合したときのエントロピー変化は  
①と②の和に等しい。



$$\Delta S = M_1 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + M_2 R \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (5.113)$$

$$= -R \left( M_1 \log \frac{M_1}{M_1 + M_2} + M_2 \log \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right) \quad (5.115)$$

この  $\Delta S$  を「混合エントロピー」とする。

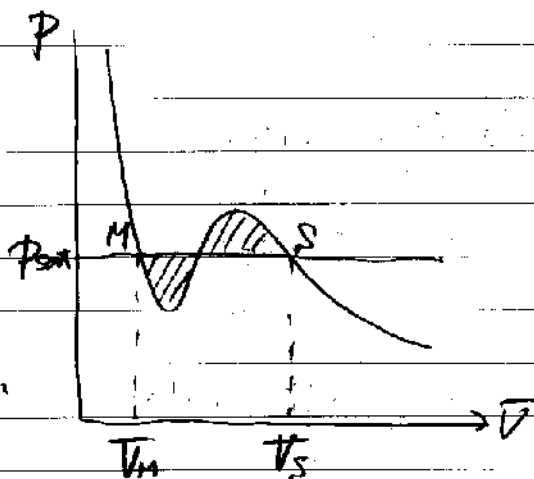
## (2) マクスウェルの規則

van der Waals の状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = nRT \quad (5.116)$$

において、この曲線に沿って  
変化するのでなく、MとSの  
間の部分に沿って2つの状態が  
共存しながら進行する。

このとき  $p_{sat}$  は斜線部の面積が  
等になるように進行するが、これを  
「マクスウェルの規則」と呼ぶ。



状態 S, M の 1 mol あたりのギブスの自由エネルギーを  $g_S, g_M$  と  
すると、平衡の条件は (5.117) 式

$$g_S = g_M \quad (5.117)$$

(5.117) 式)

$$U_S + p_{sat} V_S - T S_S = U_M + p_{sat} V_M - T S_M \quad (5.118)$$

$$S_S - S_M = \frac{U_S - U_M}{T} + \frac{p_{sat}}{T} (V_S - V_M) \quad (5.119)$$

→ M から S へ 曲線に沿って等温可逆的に移ると可逆的。

$$S_S - S_M = \int_{M \rightarrow S} \frac{dQ}{T} = \int_{M \rightarrow S} \frac{dU + p dV}{T} \quad (5.120)$$

T が一定であることを用いて。

$$S_S - S_M = \frac{U_S - U_M}{T} + \frac{1}{T} \int_{V_M}^{V_S} p dV \quad (5.121)$$

(5.119) と (5.121) 式)。

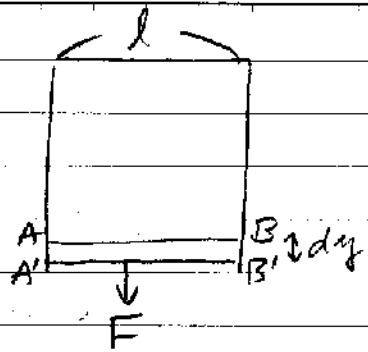
$$p_{sat} (V_S - V_M) = \int_{V_M}^{V_S} p dV \quad (5.122)$$

左辺は図の点線で囲まれた長方形の部分であり、この式は  
2つの斜線部の面積が等しいことを表している。



## (3) 表面張力

表面張力の強さを  $\gamma$  とすると、  
 長さに  $dy$  の間に張力は  $2\gamma dy$  となるので、  
 $dy$  だけ動かした時の仕事を  
 $d'w$  とすると、



$$d'w = \gamma dA \quad (5.123)$$

一般に表面積が変化するとき、第1法則より

$$d'Q = dU - \gamma dA \quad (5.124)$$

平衡状態の変化であれば

$$d'Q = T dS \quad (5.125)$$

2つの式より

$$T dS = dU - \gamma dA \quad (5.126)$$

$F = U - TS$  を用いて

$$dF = \gamma dA - S dT \quad (5.127)$$

全微分より、

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_A \quad (5.128)$$

$F$  は  $A$  に比例しているから、

$$\gamma = \frac{F}{A} \quad (5.129)$$

すなわち  $\gamma$  は単位面積あたりの表面自由エネルギーである。  
 また (2.128) より

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A = - \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T \quad (5.130)$$

(5.126) より

$$dU = T dS + \gamma dA \quad (5.131)$$

$T$  を一定とすれば (5.130) と組み合わせると、

$$\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (5.132)$$

単位面積あたりの表面エネルギー

### §5.6 熱力学第三法則

例えば内部エネルギーを求めるときは、(5.15)を用いて  $C_v$  から積分して求めよ。

$$U = C_v T + U_0 \quad \left\{ (5.135) \right.$$

$$S = C_v \log T + R \log V + S_0$$

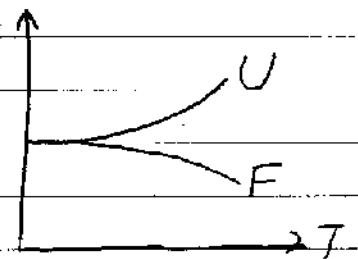
ただし積分定数  $U_0, S_0$  を含むので、どこかに基準を定める必要がある。これは1906年にギンスタカが提唱したのが熱力学第三法則である。

(5.8)より

$$F = U - TS \quad (5.136)$$

絶対零度 ( $T=0$ ) では

$$F(T=0) = U(T=0) \quad (5.137)$$



ここで  $U$  と  $F$  の  $T$  に対する関係を 5-8 回のように仮定する。  
例えば

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial U}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.138) \quad (\text{ギンスタカの定理})$$

いま、一つの物質の異なる相  $A, B$ , あるいは異なる  $F$  かつ  $U, F$  の差をそれぞれ  $\Delta U, \Delta F$  とすると、

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta U) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)$$

$F$  の式より

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \Delta S + T \frac{\partial (\Delta S)}{\partial T} \right\} = 0$$

$\Delta S$  は 2 つの状態  $A, B$  におけるエントロピー差なので、 $T \rightarrow 0$  のとき  $\frac{\partial}{\partial T} (\Delta S)$  が有限ならば

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

これを仮定すると、

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_A = \text{有限値}, \quad \lim_{T \rightarrow 0} S_B = \text{有限値}$$

この有限値 ( $T \rightarrow 0$  への外挿値) を  $S(0)$  とおくと、  
 $S$  の絶対値を定めることができる。これは (51) 式が与えられた  
ネビストの定理を「熱力学第3法則」とする。

すなわち、量子力学によれば " $T=0$  でも  $S=0$  ではない" の  
可逆超流動や超伝導も量子的状態として理解される。