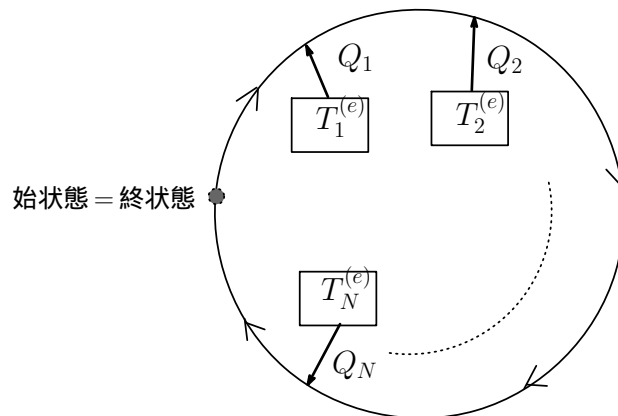


第5章 エントロピーの概念

いままでは主に可逆な Carnot サイクルを取り扱ってきたが、この章では任意のサイクルを考察する。これによって第二法則の言わんとしている熱的变化の一般的不可逆性を浮き彫りにし、さらに状態量としてのエントロピーの概念およびその増大則に到達する。

5.1 任意の多温度サイクルに対する Clausius の不等式 (定理)

一般のサイクルとして、 N 個の熱源 R_i (温度 $T_i^{(e)}$) と作用する次のような任意の多温度サイクルを考える。

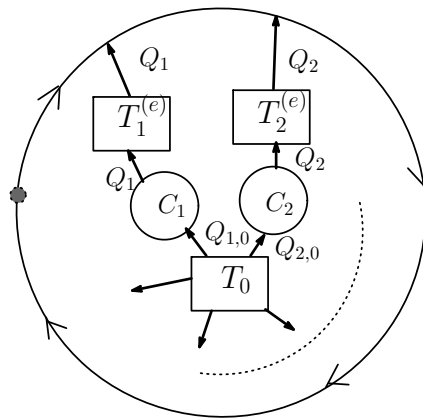


- $Q_i > 0 \Leftrightarrow R_i$ から Q_i をもらう。
- $Q_i < 0 \Leftrightarrow R_i$ に $|Q_i|$ を放出。
- もちろん外界に対して行う仕事はあるが、図示していない。
- $T_i^{(e)}$ は系のその時の温度と必ずしも一致しないことに注意。一致するのは準静的な場合のみ。

Clausius の定理: このとき、次の不等式が成立する。

$$\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad \text{可逆ならば等号が成立} \quad (5.1)$$

証明: これは N 個の熱源から熱を奪って仕事に変えるサイクルであるが、Thomson の原理を用いるために、共通の一つの熱源 R_0 (温度 T_0) から熱を奪って仕事に変えるシステムに焼き直す。それには次のように N 個の可逆 Carnot サイクル C_i を挿入すれば良い。



さて、絶対温度を定義する際の論理から、各可逆 Carnot サイクルに対しては、

$$\frac{Q_i}{T_i^{(e)}} = \frac{Q_{i,0}}{T_0} \quad (5.2)$$

が成り立つ。従って R_0 から出て行った熱量 Q_0 は

$$Q_0 = \sum_{i=1}^N Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \quad (5.3)$$

系およびすべての C_i はもとに戻るから、全体として R_0 から Q_0 を奪ってそれをすべて仕事に変えるサイクルになっている。Thomson の原理から、 Q_0 が正であればこれは許されない。従って $Q_0 \leq 0$ 。すなわち

$$\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad (5.4)$$

もともとのサイクルが可逆ならば、そのときに限って C_i も含めたすべてのサイクルが逆運転できるから、 Q_i の符号を全部逆転させて、 $\sum_{i=1}^N Q_i/T_i^{(e)} \geq 0$ も言える。従って、このとき $\sum_{i=1}^N Q_i/T_i^{(e)} = 0$ が成り立つ。//

5.2 状態量としてのエントロピーの概念

□ Clausius の定理の連続形：

前節で述べた Clausius の定理を、連続的に熱のやりとりをする場合について書けば

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0 \quad (5.5)$$

となる。特に準静的 (可逆) な場合には、 $T^{(e)} = T$ (系の温度) であり等号が成り立つから

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (5.6)$$

演習 5.1 Clausius の定理 (の連続形) を用いて次の定理を証明せよ。

“ 任意のサイクルにおいて、熱を受け取る過程の最高温度を T_{max} 、熱を放出する過程の最低温度を T_{min} とするとき、そのサイクルの効率は次の不等式を満たす：

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (5.7)$$

ここで等号は、可逆な 2 温度サイクル の場合にのみ成り立つ。”

解： 熱を受け取る過程と放出する過程に分けて、Clausius の不等式 (5.5) を書くと

$$\int_{in} \frac{d'Q_{in}}{T^{(e)}} - \int_{out} \frac{d'Q_{out}}{T^{(e)}} \leq 0 \quad (5.8)$$

但し、 $d'Q_{in}$ および $d'Q_{out}$ は共に正。受け取る過程において $T^{(e)}$ を T_{max} 、放出する過程において $T^{(e)}$ を T_{min} で置き換えると、

$$\int_{in} \frac{d'Q_{in}}{T^{(e)}} \geq \frac{1}{T_{max}} \int_{in} d'Q_{in} = \frac{Q_{in}}{T_{max}} \quad (5.9)$$

$$\int_{out} \frac{d'Q_{out}}{T^{(e)}} \leq \frac{1}{T_{min}} \int_{out} d'Q_{out} = \frac{Q_{out}}{T_{min}} \quad (5.10)$$

であるから

$$\frac{Q_{in}}{T_{max}} \leq \frac{Q_{out}}{T_{min}} \Rightarrow \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \geq \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (5.11)$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (5.12)$$

等号が成り立つためには、

(i) まず Clausius の定理の等号が成り立つ、すなわち可逆であることが必要。

(ii) さらに、 $T^{(e)}$ の T_{max} および T_{min} への置き換えが等号で行われる場合、すなわち 2 温度サイクルの場合、に限られる。

Otto サイクルや Joule サイクルは 2 温度サイクルではないので、等号は成り立たない。従って、熱源の温度が $T_H = T_{max}$ および $T_L = T_{min}$ であるような可逆 Carnot サイクルの効率と比較すると $\eta < \eta_{Carnot}$ となる。これは理想気体に対して計算した演習問題の答えと定性的に合っている。

□ エントロピーの定義：

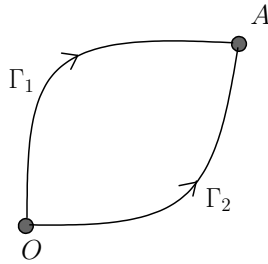
関係式 (5.6) は、力学における「保存力」の定義と同じ形をしている。すなわち

$$\vec{F} \text{ が保存力} \Leftrightarrow \oint_{\Gamma} \vec{F} \cdot d\vec{x} = 0 \quad \Gamma \text{ は任意の閉じた経路} \quad (5.13)$$

このとき、位置のみの関数であるポテンシャルエネルギー $V(\vec{x})$ が定義できるのであった。

全く同様の論理で、途中のプロセス (経路) に依らない状態量の存在が言える。

ある基準状態 O から任意の状態 A に至る任意の可逆なプロセス Γ_1 及び Γ_2 を考える。



Γ_2 を逆に辿ることを $-\Gamma_2$ と書くことにすれば、 $O \xrightarrow{\Gamma_1} A \xrightarrow{-\Gamma_2} O$ は可逆なサイクルとなる。これに上記の (5.6) を適用すれば、

$$\int_{O, \Gamma_1}^A \frac{d'Q}{T} + \int_{A, -\Gamma_2}^O \frac{d'Q}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{O, \Gamma_1}^A \frac{d'Q}{T} = \int_{O, \Gamma_2}^A \frac{d'Q}{T} \quad (5.14)$$

すなわち、この積分は経路に依らず、 O を止めて考えれば A の関数となる。こうして我々は、状態量としてのエントロピーの概念に到達する。

$$S(A) \equiv \int_{O, \Gamma}^A \frac{d'Q}{T} = \text{状態 } A \text{ のエントロピー} \quad (5.15)$$

$$\Gamma = \text{任意の可逆過程}, \quad O = \text{基準点} \quad (5.16)$$

従って、無限小の準静過程に対して次のように書ける：

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (5.17)$$

S は状態量であるので dS は全微分である。しかしもちろん $d'Q = TdS$ は全微分にはならない。

結局、「熱の移動」の正体は、絶対温度でそれを割れば、エントロピーの変化と捉えられたことになる。

□ 理想気体のエントロピーの計算：

1 モルあたりで計算する。

基本式は

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) \quad (5.18)$$

理想気体の場合の表式

$$dU = C_V dT \quad (C_V = \text{const}) \quad (5.19)$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad (5.20)$$

を代入すると

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (5.21)$$

これを積分して

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \quad (S_0 = \text{const}) \quad (5.22)$$

演習 5.2★ 上記のエントロピーの表式から、断熱過程で成り立つ公式 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ を導出せよ。

解： 断熱とは $d'Q = 0$ であるから、 $dS = 0$ と等価。すなわち断熱過程は「等エントロピー過程」である。従って S の表式より

$$\begin{aligned} \text{const} &= C_V \ln T + R \ln V = \ln(T^{C_V} V^R) \\ R &= C_P - C_V = C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) = C_V(\gamma - 1) \\ \therefore \text{const} &= T^{C_V} V^R = T^{C_V} V^{C_V(\gamma-1)} = (TV^{\gamma-1})^{C_V} \\ \therefore TV^{\gamma-1} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (5.23)$$

演習 5.3★ 理想気体 1 モルが、温度 T_0 で、圧力 P_1 の状態から $P_2 (< P_1)$ の状態に膨張するときのエントロピーの変化を求めよ。

解： 等温過程だから、 $\ln T$ の項は変化しない。状態方程式から P と V は反比例するから

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} > 0 \quad (5.24)$$

の分だけエントロピーは増大する。//

5.3 エントロピーが状態量であることの帰結とその応用 1

エントロピーが状態量であるということは、 dS が全微分であることを意味する。これを第一法則を組み合わせることにより、幾つもの非常に有用な関係式が導かれる。

このタイプの関係式を総称して Maxwell の関係式と呼ぶ。

□ $S = S(T, V)$ と見たときの帰結：

第一法則を用いて $dS(T, V)$ を計算すると、

$$\begin{aligned} dS &= \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV \end{aligned} \quad (5.25)$$

これが全微分であるという条件を書くと、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) \right] \quad (5.26)$$

$$\text{左辺} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$\text{右辺} = -\frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.27)$$

これより、次の非常に有用な関係式を得る：

$$(\star 1) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.28)$$

$$= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) \quad (5.29)$$

重要な応用: 内部エネルギー U が T のみの関数であるための条件

$U = U(T)$ とは $\partial U / \partial V = 0$ に他ならないから、上記の関係式 ($\star 1$) の第 2 行型を使うと、直ちに

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) = 0 \quad (5.30)$$

と等価である。これは P/T が V のみの関数であることを言っているから、結局状態方程式が次の形になることが必要十分であることになる。

$$P = f(V)T \quad f(V) \text{ は任意関数} \quad (5.31)$$

この事実はすでに前章で用いた。特に理想気体の状態方程式はこのタイプ。

♡ 以下の二つの演習で、以前に仮定した Van der Waals 気体の性質を証明する。

演習 5.4★ Van der Waals 気体の状態方程式は $P = f(V)T$ 型ではないので U は T のみの関数にはならないが、にも拘わらず定積モル比熱 C_V は T のみの関数になることを示せ。

解: T のみの関数になる $\Leftrightarrow V$ には依らない。

従って $\partial C_V / \partial V = 0$ を示せばよい。まずこの量を次のように書き替える:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} \quad (5.32)$$

こうすると先ほど導いた関係式 (★1) が使えて、

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) = \frac{\partial P}{\partial T} + T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} - \frac{\partial P}{\partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\end{aligned}\quad (5.33)$$

従って、これがゼロになる、すなわち $\partial^2 P / \partial T^2 = 0$ となることが必要十分。Van der Waals 気体に対しては

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\quad (5.34)$$

であるから、明らかに成立している。//

演習 5.5 Van der Waals 気体では

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}\quad (5.35)$$

が成り立つことを示せ。

解： 先の (★1) 関係式を Van der Waals 気体の状態方程式に適用すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{a}{V^2}\quad (5.36)$$

Van der Waals 気体に対する dU の表式： これらを組み合わせると以前に仮定として用いた次の有用な表式を得る

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = C_V(T) dT + \frac{a}{V^2} dV\quad (5.37)$$

演習 5.6★ エネルギー密度 $u \equiv U/V$ が T のみの関数であり、かつ状態方程式が $P = \frac{1}{3}u(T)$ の形をとるとき、 $u(T)$ の関数形を求めよ。これは電磁波をガスと見たときの「熱輻射」に対する Stefan-Boltzmann の法則と呼ばれる。

(ヒント： $U = Vu(T)$ であるから、 $u(T) = (\partial U / \partial V)_T$ と書ける。)

解： 関係式 (★1)、および $P = \frac{1}{3}u(T)$ を用いると

$$u(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{dP}{dT} - P = \frac{1}{3} \left(T \frac{du}{dT} - u \right)\quad (5.38)$$

移項して整理すると

$$T \frac{du}{dT} = 4u \quad \Rightarrow \quad \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (5.39)$$

積分すると

$$u(T) = \sigma T^4 \quad \sigma = \text{const} \quad (5.40)$$

□ $S = S(P, V)$ と見たときの帰結 :

演習 5.7★ $S = S(P, V)$ と見たときの dS の全微分性から、次の関係式が得られることを示せ。

$$(*2) \quad T = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (5.41)$$

解： $S = S(P, V)$ と見るときの dS の表式は

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU + PdV) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) dV \end{aligned} \quad (5.42)$$

全微分性の条件より

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \right] \quad (5.43)$$

T が P, V の関数であることに注意すると

$$\text{左辺} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial P} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \quad (5.44)$$

$$\text{右辺} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial V} + \frac{1}{T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \quad (5.45)$$

T^2 を掛けて移項すると (5.41) 式を得る。 //

□ $S = S(P, T)$ と見たときの帰結 :

演習 5.8* $S = S(P, T)$ と見たときの dS の全微分性から、次の関係式が得られることを示せ。

$$(*)3 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.46)$$

解： P, T を独立変数と見ると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.47)$$

$$PdV = P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.48)$$

従って

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = AdP + BdT \quad (5.49)$$

$$A = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \quad (5.50)$$

$$B = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad (5.51)$$

全微分の条件は $\partial A/\partial T = \partial B/\partial P$ であるから、これらを計算すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} = & -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \\ & + \frac{1}{T} \left(\underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P}}_{(a)} + P \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}}_{(b)} \right) \end{aligned} \quad (5.52)$$

$$\frac{\partial B}{\partial P} = \frac{1}{T} \left(\underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T}}_{(a)} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}}_{(b)} \right) \quad (5.53)$$

これらを等しいと置くと、(a), (b) はキャンセルし、整理すると求める式 (5.46) を得る。//

5.4 エントロピーが状態量であることの帰結とその応用 2

5.4.1 Clapeyron(-Clausius) の方程式

以前に導いた関係式 (*1)((5.28) 式) の有名な応用として、1 次相転移の現象の理解に威力を発揮する Clapeyron の方程式を導く。

- 1 次相転移： 熱力学関数 (P, V, T, S 等) は連続だが、その 1 次の偏微分係数に飛びがあるような相転移。

例： 液体 (liquid) \iff 蒸気 (vapor)、 固体 (solid) \iff 液体 (liquid)

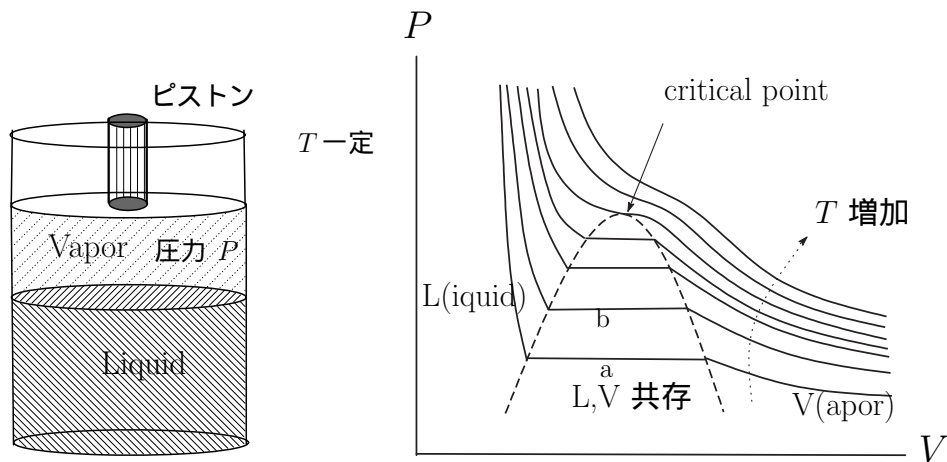
- 2 次相転移： 熱力学関数の 1 次までの偏微分は連続だが、2 次の偏微分係数に飛びが現れるような相転移。

例： 常伝導 \iff 超伝導、 常磁性 \iff 強磁性¹

(一般に、「秩序 \leftrightarrow 無秩序」転移に関わる現象)

¹相転移点 = Curie 温度

□ 液体とその蒸気からなる系の P - V 図における等温曲線：



液体 (Liquid) とその蒸気 (Vapor) からなる系の振る舞いを 等温線 で表すと、一般に図のようになる。関数 $P(V)$ は連続であるが、液相と気相の境界で微分 $P'(V)$ は不連続になるので、1次相転移を表している。

- L - V 共存相: 液体とその蒸気が飽和状態で共存する状態を考える

T 一定の状況で、ピストンを引き上げて、系の体積を増加させる。すると、圧力が一定になるように、液体が気化する。液体が無くなるまで、この状況は圧力一定で続く。(図の a の線。温度を上げた場合は図の b の線。) 全ての液体が気化すると V 相に入り、体積を増やすと、圧力が低下する。

今度は逆にピストンを押し込んで系の体積を減少させることを考える。その温度での蒸気が飽和する体積になると、液化が始まる。液化し終わると L 相になり、さらに体積を減少させるには非常に大きな圧力が必要になる。(縦に鋭く上がる線。)

- 臨界温度: 温度を上げて同様の操作をすると、ある臨界温度で、液体相が生じなくなる。(Critical point。) これより高い温度の V 相では、気体の状態方程式に従う。(V 相と $G(\text{gas})$ 相は同じ。)

□ L - V 共存相を支配する Clapeyron の方程式 :

次の量を考える :

添え字: 1 液体 : 2 蒸気

v_1, u_1 : 単位質量あたりの液体の体積と内部エネルギー

v_2, u_2 : 単位質量あたりの蒸気の体積と内部エネルギー

L - V 相の等温度直線上では、 P は V に依らない T のみの関数。また、

v_1, u_1, v_2, u_2 は変化するが、定まった T に依存している²。

m_1, m_2 を液体と蒸気の質量とし、全質量を $m = m_1 + m_2$ とする。

系全体の体積と内部エネルギーは

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T) \quad (5.54)$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T) \quad (5.55)$$

等温で、液体が質量 dm だけ気化するプロセスを考える。このときの全系の体積と内部エネルギーの変化を dV 及び dU とすると、

$$dV = (v_2(T) - v_1(T)) dm \quad (5.56)$$

$$dU = (u_2(T) - u_1(T)) dm \quad (5.57)$$

すなわち液体が減り蒸気が増える。このプロセスには熱が要る。第一法則に代入すると、

$$dQ = dU + PdV = (u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1)) dm \quad (5.58)$$

従って、1 グラムの液体を気化するのに必要な熱量 は次の式で与えられる:

$$\begin{aligned} q(T) &= \frac{dQ}{dm}(T) = u_2(T) - u_1(T) + P(T)(v_2(T) - v_1(T)) \\ &= \text{単位質量あたりの潜熱} \end{aligned} \quad (5.59)$$

ここで (*1) 式を用いる。再掲すると

$$(*1) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (5.60)$$

² v は状態方程式を通じて P に依存するが、それも T の関数なので、結局 T の関数になっている。

dV, dU 、および潜熱の表式より、

$$\text{左辺} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{u_2(T) - u_1(T)}{v_2(T) - v_1(T)} = \frac{q}{v_2(T) - v_1(T)} - P \quad (5.61)$$

(★1) の右辺と比較し、 P は V に依らない T のみの関数であることに注意すると、次の (単位質量あたりの) Clapeyron の方程式³を得る：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q(T)}{T\Delta v}, \quad \Delta v = v_2(T) - v_1(T) \quad (5.62)$$

$T = \text{一次相転移が起こる温度}$

この式は圧力と相転移が起こる温度の関係を表している。

□ 液体の気化に対する Clapeyron 方程式の実用的な近似：

液体が気化する場合に適用するとき、次の 近似 はしばしば有用である。

- 通常 $v_2 \gg v_1$ であるから、 v_1 を無視し、 $\Delta v = v_2$ とする。
- $q(T)$ の T 依存性は非常に弱いので無視して定数として扱う。
- 気化した気体を理想気体として扱う。

すると、 M を 1 モルあたりの気体の質量として、状態方程式より

$$Pv_2 = \frac{R}{M}T \quad (5.63)$$

これを用いると Clapeyron 方程式は次の形となる：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qM}{RT^2}P \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{qM}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (5.64)$$

積分すると

$$\ln P = -\frac{qM}{RT} + \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad P = ce^{-(qM/RT)} \quad (5.65)$$

³Clapeyron-Clausius の方程式と言うこともある。

従って、

- 圧力が上がると沸点が上がる。→ 圧力鍋
- 圧力が下がると沸点が下がる。→ 高地での沸点の低下

富士山頂での水の沸点

- $P_1 = \text{標準大気圧} = 1013.25 \text{ hPa} = 760 \text{ mm Hg}$

($\text{Pa} = \text{N/m}^2$, $\text{hPa} = 100 \text{ Pa}$)

富士山の高さは 3776 m 。平均気圧は $P_2 = 640 \text{ hPa}$ 。

その比は $P_1/P_2 = 1.58$ 。

- 水の沸点 ($T = 373.1^\circ \text{K}$) での蒸発熱 $q = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g}$

($1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$)、 $M = 18 \text{ g}$, $R = 8.3 \text{ J/deg}$

気圧が P_i のときの沸点を T_i とすると、

$$\begin{aligned} \ln P_1 - \ln P_2 &= \ln \frac{P_1}{P_2} = \ln 1.58 = 0.4574 \\ &= -\frac{qM}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{2260 \times 18}{8.3} \left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \frac{0.4574 \times 8.3}{2260 \times 18} + \frac{1}{373.1} \\ \therefore T_2 &= 360.6^\circ \text{K} = 87.6^\circ \text{C} \end{aligned} \quad (5.66)$$

演習 5.9* 通常圧力鍋は内部が 2 気圧程度になるように設計されている。このときの水の沸点を求めよ。

解： 上記と同様に、 P_1 を 1 気圧とし、 $P(= P_2)$ を圧力鍋内部の圧力、 $T(= T_2)$ を沸点として、整理すると、容易に次の公式を得る：

$$T = \frac{373}{1 - 0.076 \ln P} \quad (5.67)$$

ここに $P = 2$ を代入して計算し、摂氏に直すと、 $T = 120.7^\circ \text{C}$ を得る。

□ 氷の融解への適用 :

Clapeyron の方程式はどんな物質の 1 次相転移にも使える。

以下では氷の融解に適用してみる。

関係する量の数値

$$q = \text{氷の融解熱} = 80 \text{ cal/g} = 335 \text{ J/g}, \quad T = 273.1^\circ \text{K} \quad (5.68)$$

$$v_1 = \text{氷の 1 グラムあたりの体積} = 1.0907 \text{ cm}^3/\text{g} \quad (5.69)$$

$$v_2 = 0^\circ \text{C の水 1 グラムあたりの体積} = 1.00013 \text{ cm}^3/\text{g}, \quad (5.70)$$

水の場合は $v_1 > v_2$ である! これは非常に希な状況。普通は固化した方が体積は小さい。

これを Clapeyron の方程式に入れると

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{335 \text{ J/g}}{273.1^\circ \text{K} \times (1.00013 - 1.0907) \text{ cm}^3/\text{g}} \\ &= -\frac{335}{24.73} \text{ J/deg cm}^3 = -13.55 \text{ J/deg cm}^3 \\ &= -135500 \text{ Pa/deg} = -134 \text{ atm/deg} \end{aligned} \quad (5.71)$$

従って、134 気圧かけると氷の融点が 1 度下がる (-1°C ですでに融ける)。つまり、圧力をかけると氷は融けやすくなる。

例 :

- スケートが滑る原理。
- 岩があっても氷河はそれをまわるようにして流れる。

5.4.2 van der Waals の状態方程式と相転移

上記の考察では、相転移が起こるとした上で、気化した気体を理想気体として扱った。これは有効な近似であるが、相転移自体の可能性は、理想気体の状態方程式からは何ら示唆されない。

- 実は、より現実に近い van der Waals の状態方程式を考えると、以下で見るように相転移自体の可能性を見ることができる。この考察は、相転移理論の源流とも言うべきもので、「気体及び液体の状態方程式の研究」により van der Waals は 1910 年度のノーベル賞を受賞した。

1 モルの van der Waals 気体の状態方程式の復習：

$$(*) \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.72)$$

- $V-b$ は分子の大きさを考慮すると、実効体積が V よりも小さくなることを意味する。
- $-a/V^2$ は $1/V^2 \sim 1/r^6$ のように振る舞う分子間引力の効果を現す。

□ vdW 気体の P - V 図：

(*) の等温線を P - V 図で図示したい。簡単のため、次のような無次元の量を導入する。

まず、 V を b を単位として測り、 $x = (V/b) - 1$ と定義する。すなわち $V = b(x+1)$ 。すると $a/V^2 = a/(b^2(1+x)^2)$ と書けるから、全体に b^2/a を掛ける。こうして

$$x \equiv \frac{V}{b} - 1 \propto V, \quad y \equiv \frac{b^2}{a} P \propto P, \quad \alpha \equiv \frac{b}{a} RT \propto T \quad (5.73)$$

のように無次元量を導入すると、(*) 式は次のように書ける。

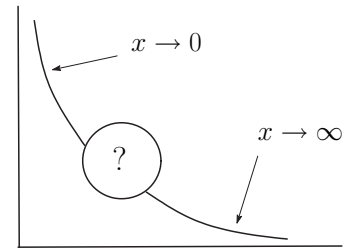
$$y = \frac{\alpha}{x} - \frac{1}{(x+1)^2} \quad (5.74)$$

各変数の元々の意味は

$$\alpha \sim \text{温度}, \quad x \sim \text{体積}, \quad y \sim \text{圧力} \quad (5.75)$$

漸近的振る舞い:

- $x \rightarrow \infty$ では、 $y \simeq \alpha/x \rightarrow 0$ となり、理想気体と同様な振る舞いをする。
- $x \rightarrow 0$ では、 $y \simeq (\alpha/x) - 1 \rightarrow +\infty$ となる。



中間領域での振る舞い:

1. $x > 0$ の領域で、極値を持つかどうか調べる。極値の条件は、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\alpha}{x^2} + \frac{2}{(x+1)^3} = 0 \quad (5.76)$$

$$\Leftrightarrow (x+1)^3 = \frac{2}{\alpha}x^2 \quad (5.77)$$

$$\Leftrightarrow 0 = x^3 + \beta x^2 + 3x + 1, \quad \beta \equiv 3 - \frac{2}{\alpha}$$

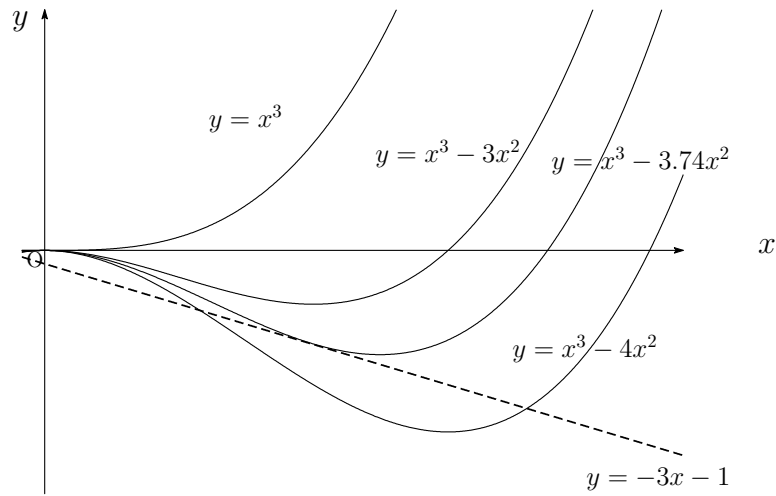
$$\Leftrightarrow y_1 = x^3 + \beta x^2 \quad \text{と} \quad y_2 = -3x - 1 \quad \text{の交点} \quad (5.78)$$

- 温度が高くて $\beta > 0$ が成り立つ領域では、 y_1 は正、 y_2 は負であるから、等号は成り立たない。従って、極値はなく、 y は x の単調減少関数になる。

- 温度が低くなって、 $\beta < 0$ になると、 y_1 は $x = 0$ と $x = |\beta|$ でゼロになり、その間の値 $x = (2/3)|\beta|$ で負の極小値 $-(4/27)|\beta|^3$ を持つ。

これは $|\beta|$ が大きくなると幾らでも小さくなるから、あるところで直線 y_2 と接点をもつ。⇔ 極値が一つ存在。これは y の変曲点を表す。

さらに $|\beta|$ の値が大きくなると、 y_1 は y_2 と 2 点で交わるようになる。これらはもとの関数 y の極大点と極小点を表す。



2. 変曲点 (臨界点) の考察。変曲点では $dy^2/dx^2 = 0$ も成り立つから、

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{2\alpha}{x^3} - \frac{6}{(x+1)^4} = 0$$

$$\Leftrightarrow (x+1)^4 = \frac{3}{\alpha}x^3 \quad (5.79)$$

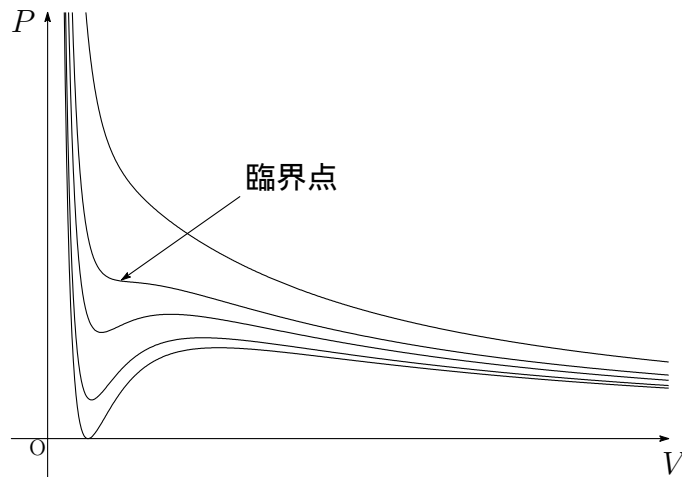
(5.77) と (5.79) の比をとると、 $x+1 = (3/2)x$ 、従って、 $x = 2$ 。
これを (5.77) に代入すると、 $\alpha = 8/27$ 。またこのときの y の値は
 $y = 1/27$ と求まる。

もとの変数の値に戻すと、

臨界点での圧力、体積、温度

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (5.80)$$

実際に、vdW の状態方程式の振る舞いを様々な温度で図示すると次のようになる。



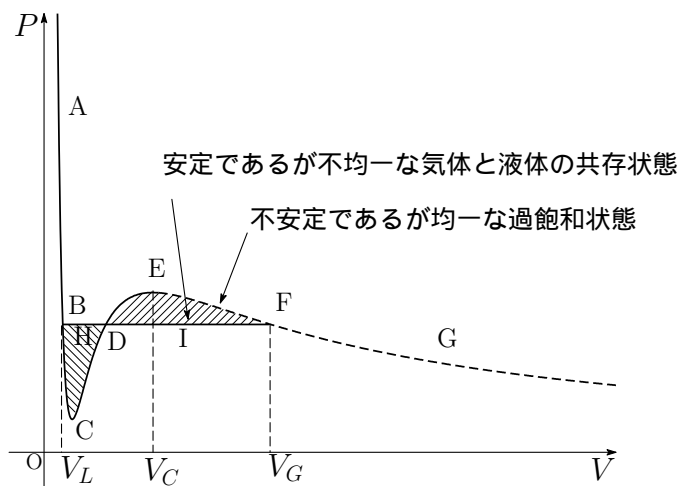
臨界温度より下がると、極小と極大が現れる。この原因は、温度が低くなると相対的に分子間引力を表す項 $-a/V^2$ が効いてくることにある。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.81)$$

この振る舞いのために、以下に述べるように、相転移現象が矛盾無く可能になる。

□ 臨界温度以下での振る舞い：

臨界温度以下での典型的な等温線を以下に示す：



● 気体を圧縮していくと、通常ならば V_G のあたりで液化が始まり圧力が一定な水平の等温線を進む。しかし van der Waals の状態方程式は、注

意深く圧縮した場合には、液化しない均一な「過飽和状態」が生じて圧力が上がり続ける可能性があることを示している。但し、実際は不純物の核等の存在により不安定となり液化する。

• 逆に、液体に圧力をかけた状態から徐々に圧力を下げていくと、液体はゆっくりと膨張する。こののち通常は V_L のあたりで気化が始まり、体積を増加させると圧力を一定にするように気化が進む(水平な等温線)。しかし、van der Waals の等温線は、ゆっくりと体積を増加させていく場合には、液体の圧力は下がり続け、最低点に達したのち過飽和状態に移って体積と圧力が共に増える状態が可能であることを示している。

◇ V_G と V_L を決める水平の線はどのようにして決まるか。

これは次の定理と関係する。

定理： 準静的な等温サイクル においてなされる仕事の総和は恒にゼロである。

証明： サイクルにおいては、状態量はもとの値に戻る。特に、 $\Delta U = 0$ 。従って、第一法則より、 $\Delta W = \Delta Q$ 。しかるに、準静的なサイクルでは $\oint dQ/T = 0$ 。等温サイクルの場合には $T = \text{一定}$ であり積分の外に出せるから、 $\oint dQ = \Delta Q = 0$ 。従って、 $\Delta W = \oint PdV = 0$ 。 //

この定理を、可逆な等温サイクル B-C-D-E-F-I-D-H-B に適用する。この間になされた仕事 $\oint PdV$ はゼロであるから、二つのサイクル B-C-D-H-B と D-E-F-I-D の内包する面積は等しくならなければならない。すなわち、水平線 BDF はこれが成り立つように定まる。そのような水平線が存在する場合には、上記定理に反することなく相転移のプロセスが可能になる。 //

• 注意： サイクル B-C-D-H-B の間になされた仕事はゼロではないが、それは このサイクルが可逆でない ことによる。重要なことは、サイクル上の点 D が二つの状態を表していること。

(a) van der Waals 等温線の上の点： 不安定で均一な状態

(b) 水平な液体-蒸気等温線上の点： 安定で不均一な液体-蒸気共存状態

従って、B-C-D-H-B と辿ったサイクルに対しては、D で (a) から (b) への 不可逆な変化 が起こっているため、これは可逆サイクルではない。

□ van der Waals 方程式の普遍性 :

van der Waals 方程式は、変数として臨界点での値を基準にしたものを用いると、物質に依らない普遍的な形をとる。

次のような無次元量を定義する :

$$\hat{P} \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \hat{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \hat{T} \equiv \frac{T}{T_c} \quad (5.82)$$

これを用いて van der Waals 方程式 $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ を表し、臨界点での値を入れると、

$$\begin{aligned} LHS &= \left(P_c \hat{P} + \frac{a}{\hat{V}^2 V_c^2} \right) (V_c \hat{V} - b) \\ &= P_c \left(\hat{P} + \frac{a}{P_c V_c^2 \hat{V}^2} \right) V_c \left(\hat{V} - \frac{b}{V_c} \right) \end{aligned} \quad (5.83)$$

$$= \frac{a}{9b} \left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.84)$$

$$RHS = RT_c \hat{T} = \frac{8a}{27b} \hat{T} \quad (5.85)$$

これより

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \hat{T} \quad (5.86)$$

これはもはや個々の物質に依らない普遍的な形をしている。(定数 a, b, R の個数と変数 P, V, T の個数が等しいことが効いている。)これは、二つのパラメーター a, b が臨界点での値 P_c, V_c で表され、また次元解析から ρ をある定まった数として、 $RT_c = \rho P_c V_c$ と書けることによる。このように、van der Waals の状態方程式は、多くの気体と液体の本質的な性質を非常にうまく捉えたものであることがわかる。

演習 5.10 van der Waals 気体のエントロピーの表式を求めよ。以前導出した性質 $C_V = C_V(T)$ を用いてよい。(この関数形はわからないので最後まで残っても良い。)

解： 内部エネルギー U を (T, V) の関数として見ると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.87)$$

ここで、第一項に C_V の定義を、また第二項に以前の公式 (★1) を適用すると

$$dU = C_V(T)dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV \quad (5.88)$$

従って、

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{C_V(T)}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.89)$$

ここで最後の項に van der Waals の状態方程式を適用すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (5.90)$$

であるから、

$$dS = \frac{C_V(T)}{T}dT + \frac{R}{V-b}dV \quad (5.91)$$

これを積分して

$$S = \int \frac{C_V(T)}{T}dT + R \ln(V-b) + const. \quad (5.92)$$