

演習：理想気体【熱力学】

全ての状態量 (物理量) は関数ではなく変数 (関数值) を表すが、独立変数を明示したほうが便利な場合には、 $p = f(T, V, N)$ を単に $p(T, V, N)$ と書く。 $p(T, V, N) = p(S, V, N)$ は $p = f(T, V, N) = g(S, V, N)$ のように関数值 (従属変数) が等しいことを意味する。問題番号に \natural が付いた問題は、理想気体でなくても同じ結果が得られる。

理想気体の定義 以下の状態方程式と定積熱容量 C_V で理想気体を定義する。 c は気体の種類で決まる無次元の定数。

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad C_V \equiv T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T} = cNR.$$

1. 理想気体の性質

(1.1) 状態方程式が $p = f(V, N)T$ と表されるとき、エネルギー $U(T, V, N)$ が体積 V に依存しないことを示せ。

(1.2) 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 $C_p \equiv T \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T}$ が Mayer の関係式 $C_p = C_V + NR$ を満たすことを示せ。

(1.3) 断熱準静操作で Poisson の関係式 $T^\gamma V = \text{Const.}$ が成り立つことを示せ。

\natural (1.4) 断熱自由膨張でエントロピーが増加することを示せ。

\natural (1.5) 等温圧縮率 $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p}$ と断熱圧縮率 $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p, N)}{\partial p}$ に対して、 $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} = \frac{1}{\gamma}$ を示せ。

2. 完全な熱力学関数

以下の完全な熱力学関数を求めよ。示量性を持つように N 依存性を決めること。

(2.1) Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V, N)$.

(2.2) Gibbs の自由エネルギー $G(T, p, N)$.

(2.3) エネルギー $U(S, V, N)$.

(2.4) エントロピー $S(U, V, N)$.

3. 熱機関

温度 T_H と $T_L (< T_H)$ の2つの環境を利用して動作する以下の熱機関の効率 η を求めよ。iq は等温準静操作, aq は断熱準静操作, i' は (断熱壁を透熱壁に置き換える) 広義の等温操作を表す。

\natural (3.1) Carnot サイクル $(T_H, V'_0, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_H, V'_1, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_L, V_1, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_L, V_0, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_H, V'_0, N)$.

(3.2) Otto サイクル $(T'_H, V, N) \xrightarrow{i'} (T_H, V, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T'_L, V', N) \xrightarrow{i'} (T_L, V', N) \xrightarrow{\text{aq}} (T'_H, V, N)$.

4. 多成分系

複数の異なる種類の理想気体からなる混合理想気体の自由エネルギーは、同温・同体積の単成分理想気体の自由エネルギーの和で与えられると仮定する。(理想気体の多成分系をそのように定義する)

(4.1) 混合理想気体の圧力が各成分の分圧の和に等しいこと (Dalton の法則) を示せ。

(4.2) m 種類の理想気体 ($i = 1, \dots, m$) の単一状態 (T, p, N_i) を混合して状態 (T, p, N_1, \dots, N_m) をつくったとき、混合の前後でのエントロピーの変化 ΔS を求めよ。

(4.3) 断熱容器内に互いに断熱壁で仕切られた m 種類の理想気体 ($i = 1, \dots, m$) が単一状態 (T_i, V_i, N_i) で存在している。断熱壁を透熱壁に置き換えて新たな平衡状態になったとき、この熱的接触の前後でのエントロピーの変化 ΔS を求めよ。また、 $\Delta S \geq 0$ を示せ。各気体の定積熱容量を C_i とする。

演習：理想気体【熱力学】解答例

注意 解答例では、 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ 等の完全な熱力学関数の全微分から直ちに得られる $\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} = -p$ のような関係式や、 $\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T}$ のような Maxwell の関係式は断りなく用いることがある。また、偏微分には $\frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N}$ のいずれの表記も用いる。

1. 理想気体の性質

(1.1) Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$ の全微分 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ より得られる Maxwell の関係式

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T}$$

を用いて、

$$\frac{\partial U(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} + T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = -p + T \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = 0.$$

最後の等号は $p = f(V, N)T$ より $T \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = p$ となることを用いた。したがって、エネルギー $U(T, V, N)$ は体積 V に依存しない。これは定積熱容量 C_V が体積に依存しないことと整合的である。定積熱容量 $C_V = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T} = cNR$ を温度 T で積分して、エネルギーの表式

$$U(T, V, N) = C_V T + Nu_0 = cNRT + Nu_0.$$

が得られる。ここで、単位物質あたりのエネルギーの基準点を u_0 とした。

別解 エントロピー S の独立変数を (T, V, N) と見ると、全微分は (Maxwell の関係式も用いて)

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, N} dN \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} dV - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N} dN \end{aligned}$$

と書ける。これを用いて $dU = TdS - pdV + \mu dN$ の独立変数を (T, V, N) に変換すると、

$$dU = TdS - pdV + \mu dN = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} - p \right] dV + \left[-T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N} + \mu \right] dN$$

のように、 $U(T, V, N)$ の全微分が得られる。^{*1}したがって、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} - p = 0.$$

補足 1 独立変数を (T, p, N) としたとき、エネルギー U が圧力 p に依存しないこと $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T, N} = 0$ も簡単に示すことができる。これらの法則は Joule の法則と呼ばれる。

補足 2 状態方程式 $p = NRT/V$ を用いると、 $U = cNRT + Nu_0 = cpV + Nu_0 = U(p, V, N)$ のように書くこともでき、このときエネルギー U は体積に依存している。独立変数を示さずに「エネルギー U が体積に依存しないことを示せ」という問題には意味がない。

^{*1} 定積熱容量の表式 $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N}$ やエネルギー方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} - p$ がまとめて得られる点が良い。

(1.2) エントロピー S の (T, p, N) 表示と (T, V, N) 表示の微分の関係は、以下の通り。

$$\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V(T, p, N), N)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} + \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} .$$

理想気体では

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = \frac{NR}{V} , \quad \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} = \frac{NR}{p} = \frac{V}{T}$$

が成り立つので、以下の Mayer の関係式を得る。

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} + T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} = C_V + NR .$$

ここで、 $C_V = cNR$ より $C_p = (c+1)NR$ である。また、比熱比は $\gamma \equiv C_p/C_V = (c+1)/c$ と書ける。

補足 (定圧熱容量の定義について) 定圧熱容量 C_p は、エネルギー保存則 (熱力学第 1 法則) $d'Q = dU + d'W$ を用いて定義されることが多い。^{*2} 粒子数 N を固定 ($dN = 0$) したとき、準静的過程で系が外部にする仕事は $d'W = pdV$ であるから、系の吸熱量 $d'Q$ は、温度 T と圧力 p を独立変数として、

$$\begin{aligned} d'Q = dU + pdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \end{aligned}$$

と書くことができる。したがって、定圧熱容量 C_p は、 $dp = 0$ とおいて $d'Q$ を dT で割り、

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

と求めることができる。 $H = U + pV = G + TS$ はエンタルピーである。この C_p の表式が問題文での定義と一致することは、以下のように確かめられる。

$$C_p = \frac{\partial H(T, p, N)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (G(T, p, N) + TS(T, p, N)) = T \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} .$$

同様に考えると、状態量 X を一定に保った「定 X 熱容量」は、 $C_X \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$ と定義できることがわかる。

(1.3) (1.1) よりエネルギーは

$$U(T, V, N) = cNRT + Nu_0$$

と書ける。これより、 N を固定 ($dN = 0$) したとき、 U の微分は

$$dU = cNRdT$$

となる。^{*3} この式は、準静操作であれば断熱操作でなくても成り立つ。一方で、 U の全微分 $dU = TdS - pdV + \mu dN$ で、粒子数の変化は考えないので $dN = 0$ 、断熱準静操作であることから $dS = 0$ とおくと、

$$dU = -pdV$$

を得る。したがって、

$$-pdV = cNRdT .$$

状態方程式を変形した $pV = NRT$ で辺々を割って得られる微分方程式を解いて、Poisson の関係式を得る。

$$-\frac{dV}{V} = \frac{cdT}{T} , \quad \therefore T^c V = \text{Const} .$$

この定数 Const. はエントロピー S (と物質量 N) で決まる (別解も参照)。

^{*2} 仕事 W や熱 Q は状態量ではないので、その無限小量は全微分と区別して $d'W$ や $d'Q$ と書かれることがある。仕事 W や熱 Q が状態量ではないことは、示量変数を固定して温度を上げる操作 $(T_L, V, N) \rightarrow (T_H, V, N)$ が、温度 T_H の環境に接触させる広義の等温操作 $(T_L, V, N) \xrightarrow{i} (T_H, V, N)$ と、断熱圧縮と断熱自由膨張を組み合わせた $(T_L, V, N) \xrightarrow{a} (T_H, V, N)$ のいずれの方法でも達成可能であることからわかる。前者は $W = 0, Q \neq 0$ だが、後者は $W \neq 0, Q = 0$ である。

^{*3} エネルギー $U(T, V, N)$ が V に依存する場合には、 $dU = cNRdT$ とは書けない。

別解1 $dU = cNRdT$ を (S, V, N) を独立変数として

$$dU = cNRdT = cNR \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} dS + cNR \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} dV + cNR \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

と変形し, U の全微分 $dU = TdS - pdV + \mu dN$ と dV の係数を比較して $cNR \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = -p$ を得る. これより得られる微分方程式 $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = -\frac{p}{cNR} = -\frac{T}{cV}$ を解いて, $T^cV = f(S, N)$ を得る.

別解2 Maxwell の関係式から得られる $\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = \frac{NR}{V}$ を V で積分して,

$$S(T, V, N) = NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) + Nf(T).$$

エントロピー S が示量性を持つように N 依存性を決めた. $f(T)$ はこの積分では決まらない温度 T のみの関数. 定積熱容量 C_V は

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = NTf'(T).$$

と計算できるから, これを $C_V = cNR$ と等しいとおくと, s_0 を積分定数として,

$$NTf'(T) = cNR, \quad \therefore f(T) = cR \ln T + s_0.$$

したがって, 理想気体のエントロピーは

$$S = NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) + cNR \ln T + Ns_0 = NR \ln \left(\frac{T^cV}{N} \right) + Ns_0$$

と書ける.*4 これより, 断熱準静操作で S (と N) が一定のとき, $T^cV = \text{Const.}$ となる.

補足 比熱比 $\gamma = C_p/C_V = (c+1)/c$ を用いると, Poisson の関係式は $TV^{\gamma-1} = \text{Const.}$ とも書ける. また, 状態方程式より得られる $T = pV/NR$ を代入して整理すると, $pV^\gamma = \text{Const.}$ も得られる. これも Poisson の関係式と呼ばれる.

(1.4) 断熱自由膨張では, 断熱であるから系は環境から熱の形でエネルギーを受け取らず, 自由膨張であるから外界に仕事をしない (自由膨張の定義). したがって, 体積 V から V' ($> V$) への断熱自由膨張によって状態が $(T, V, N) \xrightarrow{a} (T', V', N)$ と変化したとすると, エネルギー保存則 (熱力学第1法則) より

$$U(T, V, N) = U(T', V', N).$$

理想気体のエネルギー $U(T, V, N)$ が体積 V に依存しないことと $U(T, V, N)$ が温度 T の増加関数であることから $T = T'$ であり,*5 断熱自由膨張で理想気体の温度は変化しないことがわかる.*6 したがって, 温度 T を固定したとき

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = \frac{NR}{V} > 0$$

より, エントロピー $S(T, V, N)$ は体積 V の増加関数である. すなわち, $V' > V$ のとき $S(T, V', N) > S(T, V, N)$ であり, 断熱自由膨張でエントロピーは増加する.

補足 $\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{NR}{V}$ を積分して, 理想気体の断熱自由膨張におけるエントロピー変化は $\Delta S = NR \log \left(\frac{V'}{V} \right)$ と書ける. 理想気体の断熱自由膨張では温度が変化しないことと, エントロピーが状態量であることから, 理想気体の断熱自由膨張 $(T, V, N) \xrightarrow{a} (T' = T, V', N)$ と等温操作 $(T, V, N) \xrightarrow{i} (T, V', N)$ のエントロピー変化は等しい.

*4 $\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = \frac{C_V}{T} = \frac{cNR}{T}$ を T で積分して $S(T, V, N) = cNR \ln T + g(V, N)$ となるから, これと $S(T, V, N) = NR \ln V + Nf(T)$ を比較して S を決めてもよい.

*5 エネルギー $U(T, V, N)$ が温度 T の増加関数であることは, 示量変数を固定して温度を上げる断熱操作が可能であることと, Kelvin の原理 (等温サイクルで系が外界にする仕事は $W_{\text{cyc}} \leq 0$) から簡単に示すことができる. 同様にしてエントロピー $S(T, V, N)$ が温度 T の増加関数であることも示される.

*6 実在気体の場合も断熱自由膨張でほとんど温度が変化しない (Gay-Lussac の実験). 理想気体の定義はこの性質を理想化したものである.

別解 1 (理想気体でない場合でも) 断熱自由膨張 $(T, V, N) \xrightarrow{a} (T', V', N)$ では $U(T, V, N) = U(T', V', N)$ が成り立つ。 $dU = TdS - pdV + \mu dN$ よりエントロピー S の全微分は $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ と書けるから、エネルギー U が一定のとき $\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} = \frac{p}{T} > 0$ と評価でき、 $S(U, V, N)$ は体積 V の増加関数であることがわかる。

別解 2 (理想気体でない場合でも) 断熱自由膨張 $(T, V, N) \xrightarrow{a} (T', V', N)$ では $U(T, V, N) = U(T', V', N)$ が成り立つ。断熱準静操作 $(T', V', N) \xrightarrow{aq} (T'', V, N)$ で体積を元に戻すためには (圧力は正なので) 外部から正の仕事を行う必要があり、エネルギー保存則より $U(T', V', N) < U(T'', V, N)$ である。したがって、 $U(T, V, N) < U(T'', V, N)$ が得られるが、エネルギー $U(T, V, N)$ は温度 T の増加関数なので $T < T''$ であり、エントロピー $S(T, V, N)$ もまた温度 T の増加関数なので $S(T, V, N) < S(T'', V, N) = S(T', V', N)$ を得る。断熱準静操作 $(T', V', N) \xrightarrow{aq} (T'', V, N)$ でエントロピーが不変であることを用いた。したがって、断熱自由膨張では (理想気体に限らず) エントロピーが増加する。

(1.5) 状態方程式 $p = NRT/V$ を V について解いて、

$$V(T, p, N) = \frac{NRT}{p}.$$

したがって、等温圧縮率は

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} = \frac{1}{V} \frac{NRT}{p^2} = \frac{1}{p}.$$

次に断熱圧縮率を求める。 $V(S, p, N) = V(T(S, p, N), p, N)$ とみなすと、*7

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T(S, p, N), p, N)}{\partial p} = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} + \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} \right] = \kappa_T - \frac{1}{T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p}.$$

ここで、恒等式 $S(T(S, p, N), p, N) = S$ を p で微分して、*8

$$\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} + \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} = 0.$$

定圧熱容量の定義から得られる $\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$ と Maxwell の関係式 $\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} = -\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} = -\frac{NR}{p}$ より、

$$\frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} = -\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} \left(\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} \right)^{-1} = \frac{NR}{p} \frac{T}{C_p}.$$

したがって、Mayer の関係式 $C_p = C_V + NR$ を用いれば、

$$\kappa_S = \kappa_T - \frac{1}{T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} = \frac{1}{p} - \frac{NR}{C_p} \frac{1}{p} = \frac{C_p - NR}{C_p} \frac{1}{p} = \frac{C_V}{C_p} \frac{1}{p} = \frac{1}{\gamma p}.$$

つまり、等温圧縮率 κ_T と断熱圧縮率 κ_S の比は、 $\kappa_S/\kappa_T = C_V/C_p = 1/\gamma$ となる。

別解 (断熱圧縮率 κ_S の計算) 理想気体の断熱準静過程では Poisson の関係式 $T^c V = \text{Const.}$ が成り立つ。定数 Const. はエントロピー S と物質質量 N で決まる。状態方程式 $p = NRT/V$ から $T = pV/NR$ として Poisson の関係式に代入すると、 $p^c V^{c+1} = \text{Const.}$ 、あるいは $(1/c)$ 乗して、 $pV^{(c+1)/c} = pV^\gamma = \text{Const.}$ を得る。 ($\gamma \equiv C_p/C_V = (c+1)/c$ は比熱比) この式も Poisson の関係式と呼ばれる。これより $V(S, p, N) \propto p^{-1/\gamma}$ であるから、

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(p, S, N)}{\partial p} = -\frac{\partial}{\partial p} \ln V(p, S, N) = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial p} \ln p = \frac{1}{\gamma p}.$$

補足 (等温圧縮率 κ_T と断熱圧縮率 κ_S の比) 理想気体でなくても、 $\kappa_S/\kappa_T = C_V/C_p = 1/\gamma$ の関係が成り立つ。これを示すためには、補助的に熱膨張率 (体積膨張率) $\beta \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T}$ を定義しておくことよ。 $V(S, p, N) = V(T(S, p, N), p, N)$ とみなすと、断熱膨張率 κ_S は

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T(S, p, N), p, N)}{\partial p} = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} + \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} \right] = \kappa_T - \beta \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p}$$

*7 (T, p, N) 表示と (S, p, N) 表示を関係付けたい。

*8 $S = S(T, p, N)$ と $T = T(S, p, N)$ が $(p$ と N を固定したとき) 互いに逆関数であることに着目している。

と書ける. 恒等式 $S(T(S, p, N), p, N) = S$ を p で微分して得られる

$$\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} + \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} = 0$$

より,

$$\frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} = -\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} \left(\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} \right)^{-1} = \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} \frac{T}{C_p} = \frac{\beta TV}{C_p}$$

であるから,

$$\kappa_S = \kappa_T - \beta \frac{\partial T(S, p, N)}{\partial p} = \kappa_T - \frac{\beta^2 TV}{C_p}.$$

一方で, 定圧熱容量 C_p は

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} + T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} = C_V + \beta TV \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T}$$

と書ける. 恒等式 $V(T, p(T, V, N), N) = V$ を T で微分して得られる

$$\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} + \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = 0$$

より,

$$\frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = -\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} \left(\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} \right)^{-1} = -\beta V \cdot \left(-\frac{1}{\kappa_T V} \right) = \frac{\beta}{\kappa_T}$$

であるから,

$$C_p = C_V + \beta TV \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T} = C_V + \frac{\beta^2 TV}{\kappa_T}.$$

$\kappa_S = \kappa_T - \frac{\beta^2 TV}{C_p}$ と $C_p = C_V + \frac{\beta^2 TV}{\kappa_T}$ から $\beta^2 TV$ を消去すると, 以下の式を得る.

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} = \frac{1}{\gamma}.$$

2. 完全な熱力学関数

(2.1) $\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} = -p = -\frac{NRT}{V}$ を V で積分して,

$$F(T, V, N) = -NRT \ln \left(\frac{V}{N} \right) + Nf(T).$$

ここで, $F(T, V, N)$ が示量性をもつように N 依存性を決めた. $f(T)$ はこの積分では決まらない温度 T のみの関数.*9
Helmholtz の自由エネルギー F から, 定積熱容量 C_V は

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial T^2} = -NTf''(T)$$

と計算できるから, これを $C_V = cNR$ と等しいとおいて積分することで,

$$f(T) = -cRT \ln T + (cR - s_0)T + u_0$$

を得る. u_0 と s_0 は積分定数であり, それぞれ単位物質あたりエネルギー U とエントロピー S の基準点を表すように選んだ (補足を参照). これより, Helmholtz の自由エネルギーが以下のように求まる.

$$F(T, V, N) = -NRT \ln \left(\frac{T^c V}{N} \right) + N(cR - s_0)T + Nu_0.$$

*9 $F(T, V, N) = -NRT \ln V + g(T, N)$ が示量性を持つためには, 第 1 項の $\ln V$ の引数を示量的な量である N で割る必要がある. このためには $g(T, N)$ が $NRT \ln N$ を含めばよい. あるいは, 示量性 $F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N)$ から得られる $g(T, \lambda N) - \lambda NRT \ln \lambda = \lambda g(T, N)$ を λ で微分して $\lambda = 1$ とおいた微分方程式 $N \frac{\partial g(T, N)}{\partial N} - NRT = g(T, N)$ を解いて, $g(T, N) = NRT \ln N + Nf(T)$ を求めてもよい.

補足 $F(T, V, N)$ から得られる (T, V, N) を独立変数とした状態量 (熱力学関数) の例をいくつか示す.*¹⁰

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} = NR \ln \left(\frac{T^c V}{N} \right) + Ns_0 \quad (= C_V \ln T + R \ln V + \text{Const.}) , \\ U(T, V, N) &= F(T, V, N) + TS(T, V, N) = cNRT + Nu_0 \quad (= C_V T + \text{Const.}) , \\ \mu(T, V, N) &= -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = RT - RT \ln \left(\frac{T^c V}{N} \right) + (cR - s_0)T + u_0 . \end{aligned}$$

この表式より, u_0 は $T = 0$ における単位物質あたりのエネルギー, s_0 は適当な基準状態における単位物質あたりのエントロピーを表すことがわかる. 対数関数 \ln の引数が次元を持つことを嫌う場合は, 温度の基準点を T_0 , 体積の基準点を示量性を考慮して Nv_0 として, Helmholtz の自由エネルギー F を以下のように書くこともできる.

$$F(T, V, N) = -NRT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right) + N(cR - \tilde{s}_0)T + Nu_0 ,$$

ここで, $\tilde{s}_0 \equiv s_0 - R \ln(T_0^c v_0)$ は, 基準状態 $(T, V, N) = (T_0, Nv_0, N)$ における単位物質あたりのエントロピーである. この場合, 上で例示した状態量 (熱力学関数) は以下のように表される.

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} = NR \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right) + N\tilde{s}_0 , \\ U(T, V, N) &= F(T, V, N) + TS(T, V, N) = cNRT + Nu_0 , \\ \mu(T, V, N) &= -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = RT - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right) + (cR - \tilde{s}_0)T + u_0 . \end{aligned}$$

(2.2) 独立変数を (T, V, N) から (T, p, N) に変換するには, V を p で書き換える必要がある. 状態方程式 $p = NRT/V$ を V について解いて $V = NRT/p$ を得る. これを用いて $F(T, V, N)$ を V について Legendre 変換することで, Gibbs の自由エネルギー $G(T, p, N)$ が得られる.

$$G(T, p, N) = F + pV = N \left[RT - RT \ln \left(\frac{RT^{c+1}}{p} \right) + (cR - s_0)T + u_0 \right] .$$

補足 $G(T, p, N)$ から得られる (T, p, N) を独立変数とした状態量 (熱力学関数) の例をいくつか示す.

$$\begin{aligned} S(T, p, N) &= -\frac{\partial G(T, p, N)}{\partial T} = NR \ln \left(\frac{RT^{c+1}}{p} \right) + Ns_0 , \\ \mu(T, p, N) &= \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = \frac{G(T, p, N)}{N} = RT - RT \ln \left(\frac{RT^{c+1}}{p} \right) + (cR - s_0)T + u_0 . \end{aligned}$$

(2.3) 独立変数を (T, V, N) から (S, V, N) に変換するには, T を S で書き換える必要がある. (2.1) の補足で導出した関係式

$$S = NR \ln \left(\frac{T^c V}{N} \right) + Ns_0$$

を T について解いて,

$$T = \left(\frac{N}{V} \right)^{1/c} \exp \left(\frac{S - Ns_0}{cNR} \right) .$$

これを用いて,

$$U(S, V, N) = cNRT + Nu_0 = cNR \left(\frac{N}{V} \right)^{1/c} \exp \left(\frac{S - Ns_0}{cNR} \right) + Nu_0 .$$

(2.4) 前問 (2.3) の結果を S について解いて,

$$S(U, V, N) = NR \ln \left[\left(\frac{U - Nu_0}{cNR} \right)^c \frac{V}{N} \right] + Ns_0 .$$

*¹⁰ F から U を求める際に, Gibbs-Helmholtz の関係式 $U(T, V, N) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F(T, V, N)}{T} \right)$ を用いることもできる.

3. 熱機関

(3.1) Carnot サイクル $(T_H, V'_0, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_H, V'_1, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_L, V_1, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_L, V_0, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_H, V'_0, N)$ の効率 η を求める. 理想気体はエネルギー $U(T, V, N)$ が体積 V に依存しないので, 等温過程における吸熱量は系が外部にした仕事に等しい. したがって, 温度 T_H での等温準静過程 $(T_H, V'_0, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_H, V'_1, N)$ における吸熱量 Q_H は,

$$Q_H = \int_{V'_0}^{V'_1} dV p(T_H, V, N) = \int_{V'_0}^{V'_1} dV \frac{NRT_H}{V} = NRT_H \ln \left(\frac{V'_1}{V'_0} \right)$$

と計算できる. 同様に, 等温準静過程 $(T_L, V_1, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T_L, V_0, N)$ での吸熱量 Q_L は,

$$Q_L = \int_{V_1}^{V_0} dV p(T_L, V, N) = NRT_L \ln \left(\frac{V_0}{V_1} \right) = -NRT_L \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right).$$

ここで, 理想気体では断熱準静操作で Poisson の関係式が成り立つことから, $(T_H, V'_1, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_L, V_1, N)$ において $(T_H)^c V'_1 = (T_L)^c V_1$, $(T_L, V_0, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T_H, V'_0, N)$ において $(T_H)^c V'_0 = (T_L)^c V_0$ が成り立ち, 辺々の比をとることで $V'_1/V'_0 = V_1/V_0$ が得られる. したがって, 吸熱量の比は $Q_H/Q_L = -T_H/T_L$ となり, Carnot サイクルの効率 η は,

$$\eta \equiv \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$

(3.2) Otto サイクル $(T'_H, V, N) \xrightarrow{i'} (T_H, V, N) \xrightarrow{\text{aq}} (T'_L, V', N) \xrightarrow{i'} (T_L, V', N) \xrightarrow{\text{aq}} (T'_H, V, N)$ の効率 η を求める. 温度 T_H での広義の等温過程 $(T'_H, V, N) \xrightarrow{i'} (T_H, V, N)$ における吸熱量 Q_H は,

$$Q_H = U(T_H, V, N) - U(T'_H, V, N) = cNR(T_H - T'_H)$$

と計算できる. 同様に, 温度 T_L での広義の等温過程 $(T'_L, V', N) \xrightarrow{i'} (T_L, V', N)$ での吸熱量 Q_L は,

$$Q_L = U(T_L, V', N) - U(T'_L, V', N) = cNR(T_L - T'_L) = -cNR(T'_L - T_L).$$

したがって, 効率 η は

$$\eta \equiv \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T'_L - T_L}{T_H - T'_H}$$

と求まる. ここで, 理想気体の断熱準静操作の場合に成り立つ Poisson の関係式 $(T_H)^c V = (T'_L)^c V'$ と $(T_L)^c V' = (T'_H)^c V$ より $T'_L = (V/V')^{1/c} T_H$ と $T_L = (V/V')^{1/c} T'_H$ が得られるから,

$$\eta = 1 - \left(\frac{V}{V'} \right)^{1/c} = 1 - \frac{T_L}{T'_H}.$$

$T'_H < T_H$ より $\eta = 1 - (T_L/T'_H) < 1 - (T_L/T_H)$ だから, Otto サイクルの効率は Carnot サイクルの効率を超えない.

4. 多成分系

m 成分の混合理想気体の自由エネルギーは, 仮定 (あるいは定義) より

$$F(T, V, N_1, \dots, N_m) = \sum_{i=1}^m F_i(T, V, N_i) = \sum_{i=1}^m \left[-N_i RT \ln \left(\frac{T^{c_i} V}{N_i} \right) + N_i (c_i R - s'_0) T + N_i u'_0 \right]$$

と書ける. 定積熱容量に含まれる定数 c_i は気体の種類に依存することに注意. エントロピーとエネルギーの基準点は各成分ごとに独立にとった.

(4.1) 圧力 p は以下のように計算でき, 各成分の分圧 $p_i \equiv N_i RT/V$ の和で表されることがわかる.

$$p = -\frac{\partial F(T, V, N_1, \dots, N_m)}{\partial V} = \sum_{i=1}^m \left(-\frac{\partial F_i(T, V, N_i)}{\partial V} \right) = \sum_{i=1}^m \frac{N_i RT}{V} = \sum_{i=1}^m p_i.$$

(4.2) 物質の総和 $N \equiv \sum_{i=1}^m N_i$ を用いると、圧力は $p = NRT/V$ と書けるから、体積は $V = NRT/p$ と表される。これを用いて Helmholtz の自由エネルギー F を体積 V について Legendre 変換すると、Gibbs の自由エネルギー G は、

$$\begin{aligned} G(T, p, N_1, \dots, N_m) &= F + pV = NRT + \sum_{i=1}^m \left[-N_i RT \ln \left(\frac{RT^{c_i+1} N}{p N_i} \right) + N_i (c_i R - s_0^i) T + N_i u_0^i \right] \\ &= \sum_{i=1}^m N_i \left[RT - RT \ln \left(\frac{RT^{c_i+1}}{p} \right) + (c_i R - s_0^i) T + u_0^i \right] + RT \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \\ &= \sum_{i=1}^m G_i(T, p, N_i) + RT \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \end{aligned}$$

となる。混合の効果を表す $\Delta G \equiv RT \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right)$ は混合の自由エネルギーと呼ばれる。エントロピー S は、

$$S(T, p, N_1, \dots, N_m) = -\frac{\partial G(T, p, N_1, \dots, N_m)}{\partial T} = \sum_{i=1}^m S_i(T, p, N_i) - R \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

と計算できるから、混合の前後でエントロピーは $\Delta S \equiv -R \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right)$ だけ増加する。このエントロピーの増加分 ΔS は混合のエントロピーと呼ばれる。混合のエントロピーは理想気体の種類 (熱容量) に依らない。

補足 2 種類の等量 ($N_1 = N_2 = N/2$) の気体の混合のエントロピーは $\Delta S = NR \ln 2$ である。他方、もし気体が同一種類であれば、混合前後で実質的に状態の変化は無いから $\Delta S = 0$ のはずである。しかし、分子のように内部自由度を持つ粒子からなる気体が「同種」であるとは、どのように決まるのであろうか。同じ O_2 分子でも様々な内部状態をとり得るが、内部状態が異なる O_2 分子は「同種」粒子と言ってよいのであろうか。このような疑問は **Gibbs のパラドックス** として知られている。^{*11} 詳しくは述べないが、このパラドックスは以下のように解決する。熱力学において、気体が同種か否かは、気体が**原理的に**区別できるかではなく、**操作的に**区別できるか (あるいは、区別するか) で決まる。^{*12} たとえば、 O_2 と N_2 を混合する場合でも、混合の後に両者を (分離や化学反応で) 区別する予定が無ければ、区別するか否かは任意で、 O_2 と N_2 を同種の気体として扱って、混合のエントロピーを $\Delta S = 0$ として何ら矛盾は生じない。

(4.3) 熱的接触後の平衡状態の温度を T とする。系が断熱容器に囲まれているので $Q = 0$ 、また仕事も無く $W = 0$ であるから、エネルギー保存則 (熱力学第 1 法則) より

$$\Delta U = \sum_{i=1}^m C_i (T_i - T) = 0, \quad \therefore T = \frac{\sum_{i=1}^m C_i T_i}{\sum_{j=1}^m C_j}$$

が得られる。すなわち、温度 T は重み $w_i \equiv C_i / (\sum_{j=1}^m C_j)$ による T_i の重み付き平均 $T = \sum_{i=1}^m w_i T_i$ である。熱的接触前後のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \sum_{i=1}^m C_i \int_{T_i}^T \frac{dT}{T} = \sum_{i=1}^m C_i \ln \left(\frac{T}{T_i} \right)$$

と求まる。重み付き相加相乗平均の関係

$$T = \sum_{i=1}^m w_i T_i \geq \prod_{i=1}^m T_i^{w_i}$$

より

$$\sum_{i=1}^m C_i \ln T \geq \sum_{i=1}^m C_i \ln \left(\prod_{j=1}^m T_j^{w_j} \right) = \sum_{i=1}^m C_i \sum_{j=1}^m w_j \ln T_j = \sum_{j=1}^m C_j \ln T_j$$

と評価できることを用いると、

$$\Delta S = \sum_{i=1}^m C_i \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) = \sum_{i=1}^m C_i \ln T - \sum_{i=1}^m C_i \ln T_i \geq \sum_{i=1}^m C_i \ln T_i - \sum_{i=1}^m C_i \ln T_i = 0.$$

等号成立条件は全ての T_i が等しいことであり、このとき断熱壁を透熱壁に置き換えても実質的に状態の変化はない。

^{*11} 統計力学にも粒子の同一性に関連して「Gibbs のパラドックス」と呼ばれている事項がある。

^{*12} 熱力学は原子論のようなミクロな物理を参照すること無く、マクロな物理のみで操作的に構築することができる。