物理化学Ⅰ(熱力学基礎)のサブノート

SUB NOTE FOR THERMODYNAMICS

0.1　前書き

本書は、兵庫県立大学理学部「物理化学 I」受講者用のサブテキストとして編集されました。物理学のみならず、化学や薬学方面においても重要な分野である熱力学（熱化学は対象外）ですが、講師の説明がわかりにくかったり教科書が読みにくかったりで理解のほど芳しくない学生は（見た限りでは）少なくないようです。

熱力学はすでに完成された分野であり、一般力学や電磁気学などとは違って自己完結しているため、いまだに物理学のぶの字も踏まれていない学生でも取り組みやすい体系であることは確かです。本書では、なるべくはやく問題を解くコツを習得してもらうために、定期テストの過去問題をアレンジして演習問題として配しました。簡単な大学院入試も混ぜています。「院試と言ってもこんなもんか」程度の認識は、早めに得られるに越したことはないはずです。また、定期テストの範囲を逸脱しないものに限って採用しているので、解いて無駄になることはないはずです。

定期テストのカコモンを集めてくれたり、半成版のモニターをつとめてくれた同級生たちに感謝いたします。彼らの指摘助言なくばおそらく本書は完成しなかったでしょう。

最後に、このテキストで熱力学基礎を習得されるあなたが、あっさり単位を取得されんことを願います。

2006 年 7 月　記

・記号の見方

テキスト内の問題に次のような指標を設けました。参考にしてください。

+：ひとつにつき制限時間一分

*: ひとつにつき制限時間五分

♭：指定した難易度よりやや易しめ

♯：指定した難易度よりやや難しめ

☀	超易　単発確認問題レベル
無印	易〜標準　定期テストレベル
☁	やや難　定期テストの許容範囲
☂	難問　必要悪 or 院試レベル
☃	UltraManiac　東大院試レベル

目次

0.1 前書き 2

第 1 章 熱学初歩 5

1.1 熱 5
1.2 気体の状態方程式 6
1.3 気体定数 R 6
1.4 浮力 6
1.5 修行１ 8

第 2 章 熱力学基礎 9

2.1 熱力学第一法則 10
2.2 内部エネルギー変化 ΔU 10
2.3 仕事 W_{out} 11
2.4 具体的な解き方 15
2.5 再考・エンタルピー変化 16
2.6 修行２ 21

第 3 章 エントロピー 23

3.1 熱収支ラベルの拡張 23
3.2 エントロピー変化の具体的な求め方 24
3.3 修行３ 29

第 4 章 熱力学関数と自由エネルギー 31

4.1 二つの自由エネルギー 31
4.2 熱力学関数 33
4.3 熱力学関数の作り方 33
4.4 問題にあたる 35

第 5 章 発展事項：Van der waals の補正状態方程式 37

5.1 補正作業の背景 37
5.2 実在気体の変化過程における各変化の求め方 39
5.3 修行４ 42

重要な公式

特に重要な式には No. と掲載ページを振りました。

$Q = nc\Delta T$	(熱の定義)	(1.2)	p5
$F = \rho V g$	(浮力)		
$PV = nRT$	(気体の状態方程式)	(1.3)	p6
$Q_{in} = \Delta U + W_{out}$	(熱力学第一法則)	(2.1)	p10
$\Delta U = nc_v \Delta T$	(内部エネルギー変化)	(2.4)	p10
$\Delta H = nc_p \Delta T$	(エンタルピー変化)	(2.5)	p10
$c_p = c_v + R$	(Mayer の関係)		
$H = U + PV$	(エンタルピー)	(2.6)	p16
$\eta = \dfrac{\sum W_{out}}{\sum Q_{in}{}^{+}} = \dfrac{\text{仕事の和}}{\text{吸収した正の熱の和)}}$	(熱効率 η の定義)	(2.7)	p20
$pV^{\gamma} = \text{一定}$	(断熱変化におけるポアソンの式１)	(2.8)	p20
$TV^{\gamma-1} = \text{一定}$	(断熱変化におけるポアソンの式２)	(2.9)	p20
$\gamma = \dfrac{c_p}{c_v}$	(比熱比)		
$\Delta S = \displaystyle\int_{[\mathrm{I}]}^{[\mathrm{II}]} \frac{dq}{T}$	(エントロピー変化)		
$F = U - TS$	(ヘルムホルツの自由エネルギー)	(4.1)	p31
$G = H - TS$	(ギブスの自由エネルギー)	(4.2)	p31
$dU = TdS - pdV$	(熱力学関数)	(4.3)	p33
$dH = TdS + Vdp$	(熱力学関数)	(4.4)	p33
$dF = -pdV - SdT$	(熱力学関数)	(4.5)	p33
$dG = Vdp - SdT$	(熱力学関数)	(4.6)	p33

1 熱学初歩

小さい頃、風邪をひいて「熱が出た」ことがない人はいないでしょう。「38°Cの熱が出た」とかいうのは日常よく使われる言葉ですが、熱学では温度イコール熱、とするのは問題があります（温度の単位は [K](ケルビン) でエネルギーの単位は [J](ジュール)）。ここでは、高校の復習として、比熱を持ち出して熱を定義し、熱現象を扱う準備として、気体の状態方程式や浮力の問題を扱います。

1.1 熱

高校化学や高校物理の教科書にある公式

$$Q = mc\Delta T \tag{1.1}$$

を思い出しましょう。定義的に掘り下げるようなことはしませんが、質量 m、比熱 c、温度変化 ΔT、熱 Q に対して成立する式です。ここで比熱 c は、「1g の物体を 1°C上昇させるのに必要な熱量」と教わったはずです。まあ、そんなことはどうでもいいのですが。知らなければならないことは

・熱 ≠ 温度　・熱は温度に比例する　・比例定数は c

であるということです。

ここで、(1.1) 式を拡張し、

$$Q = nc\Delta T \tag{1.2}$$

を作ります。小学生や中学生は [g] 単位で物体を見ていたわけですが、既に [mol] で物体を見る私たちにはかえって議論しにくくなってしまうわけです。(1.1) 式はもう二度と現れないので、(1.2) を頭に叩き込んでください。

例題 1.1 ☀ +

理想気体 5.00[mol] を一定の大気圧下で 280[K] から 320[K] まで加熱するのに必要な熱量は何 [kJ] か。ただし、定積モル比熱 C_v は温度によらず一定で $C_v = 28.8[\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}]$ とする。

（02 演・改　類・99 演）

解答

$n = 5$、$\varDelta T = 40$[K] で比熱 $C_v = 28.8$ より、$Q = 5 \cdot 40 \cdot 28.8 = 5760$[J]
ただし、問われているのは [kJ] 単位より5.760[kJ]

1.2　気体の状態方程式

いたるところで使われる状態方程式

$$PV = nRT \tag{1.3}$$

についてですが、メインで使うよりは、大抵「未知数を調べるための連立方程式のひとつ」として利用されます。ここではとやかくいった復習はしません。各項目で使われ方をきちんと身につけてください。ただし、$T = 273 +$（セ氏温度）[K] とします。[K] は絶対温度の単位です。

1.3　気体定数 R

状態方程式を定義するにあたって**気体定数**R が重要になってきます。R は単位によって違う値をとるので、特に注意が必要です。

$$R \fallingdotseq 8.31\left[\frac{\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Pa}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{mol}}\right] \fallingdotseq 8.3 \times 10^3\left[\frac{\ell \cdot \mathrm{Pa}}{K \cdot mol}\right] \fallingdotseq 0.082\left[\frac{\ell \cdot \mathrm{atm}}{K \cdot mol}\right]$$

です。≒ は近似を表しますが、これ以降では計算上 = と同じ扱いとします。また、単位の上では

$$[\mathrm{J}] = [\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Pa}]$$

です。

1.4　浮力

風船の体積を V[m^3]、風船を囲む空気の密度を ρ[kg/m^3]、重力加速度を g[m/sec^2] とすると、風船にかかる浮力 F は

$$F = \rho V g \tag{1.4}$$

で表されることが分かっています。[*1] ここで注意しなければならないのは、**浮力が風船の質量に無関係**であるということです。ρ はあくまで、「風船を囲む空気の密度」です。

熱学で出題されるのは、「風船の質量が M のとき、風船が上空に浮かぶときの M を求めよ」という手のものです。M が大きすぎると、風船とて地面に落ちてしまう、という話ですが、重力＝浮力とすれば解けます。他の問題も同じです。[*2]

[*1] ここでは証明しません。

[*2] 深く考える必要はありませんが、浮力と重力がつりあっていれば、ぎりぎり上昇することも下降することも可能だからです。物理学も結構いいかげんです。

例題 1.2 ☀ ++

風船の質量を M とする。空気の密度を ρ で一定とし、風船の体積を V とするとき、以下の問いに答えよ。

(1) 風船が上空に浮かぶときの M の値を求めよ。

(2) 風船が下降するときの体積 V の値を求めよ。

解答

浮力＝重力。終了です。

(1) $\rho Vg = Mg$ として、$\underline{M = \rho V}$

(2) $\rho Vg = Mg$ として、$\underline{V = \dfrac{M}{\rho}}$

例題 1.3 ☀*

半径 3.0[m] の球形の風船がある。He ガスでこの風船を膨らませたい。周囲の温度が 25°Cのとき、周囲の空気の密度を 1.22[kg/m^3] とする。以下の問いに答えよ。ただし、He の原子量は 4.0 とし、理想気体の状態方程式に従うものとする。

(1) 1.0[atm] の圧力まで膨らませるのに何モルの He が必要か。

(2) この風船はどれだけの質量のものを持ち上げることができるか。ただし風船の質量は無視する。

（02 演）

解答

圧力や体積の単位によって気体定数の値は違います。圧力の単位が [atm] なので、[Pa] に直して、$R = 8.31$ を使います。

(1) は状態方程式のみで解くことができ、(2) はさきほどと同じ、浮力＝重力でケリがつきます。

(1) 1[atm] ≒ $1.01 \cdot 10^5$[Pa] であるから、状態方程式 $PV = nRT$ より、$1.01 \cdot 10^5 \cdot (\frac{4}{3}\pi 3^3) = n \cdot 8.31 \cdot 298$

$\therefore\ \underline{n \fallingdotseq 4610.4}$[mol]

(2) 風船の上に載せる物体の質量を m とすると、風船の質量は無視できるから重力の総量は mg で、浮力は ρVg であるから、風船が上昇するかしないか、ぎりぎりの状態を表す式は $\rho Vg = mg$ である、つまり、$m = \rho V$ よって、$m = 1.22 \cdot (\frac{4}{3}\pi 3^3) \fallingdotseq \underline{137.91}$[kg]

愚直に $R = 0.082$ を貫いてみるとどうなるでしょうか……。

別解

1[m^3]=10^3[ℓ] より、

$1 \cdot \frac{4}{3}\pi 3^3 \cdot 10^3 = n \cdot 0.082 \cdot 298$

より答えは同じ。

1.5　修行 1

❶ ☁**

熱気球は高温に熱せられた軽い空気を球体内に吹き込み、その浮力で浮き上がる。今、外気温を 273[K]、気球の球体内の体積を 224[m^3]、気球の質量を 27[kg] とすると、何 [K] 以上の空気で球体内を満たせば気球は浮き上がるか。ただし、分子量は 30 とする。また、圧力は 1.00 気圧とし、気球の内外とも同じ圧力である。空気は理想気体とみなし、バーナーなどを含むゴンドラの体積は無視する。

(00 期末)

2
熱力学基礎

本章ではエントロピーの導入や、サイクル問題に備えてエンタルピー[*1] を含んだ熱力学の基礎的な演算法を扱います。

> エンタルピーは実はめちゃくちゃ簡単な概念でしかないのだが、簡単すぎるがために不幸を招いている。先生方は「こんな簡単なものがなぜ分からないのだろう」と首を傾げて、「これならどうだ？」とばかりにさらに難しい説明へと突入してゆく。学生はそれを聞いて「やはり簡単には説明できない概念に違いない」と勘違いしてしまう。それで、「すみません、聞いた私が間違いでした。私の勉強不足です。出直してきます。」と降参する。先生方はそれで「そうだよ、君の勉強不足だよ」と納得して安心してしまうのである。
> (EMAN の物理学：http://homepage2.nifty.com/eman/thermo/contents.html　より)

基本的に熱力学の問題は、熱収支ラベル

過程	条件	Q_{in}	$=$ ΔU	$+$ W_{out}

を書き込めば勝手に解けるようにできています。それぞれの値、式の意味を簡単におさえてから解き方に入ります。

[*1] 筆者が小学生の頃、「はにかむ」と「鼻かむ」の違いがわからない同級生がいました。かように字面はほとんど一緒なのに意味内容が全く違う言葉の組み合わせは腐るほど存在します。エントロピーとエンタルピーもそうです。

2.1　熱力学第一法則

そもそも熱力学は、ピストンを暖めたり冷やしたりすることで、人が力をかけることをせずに動かすことを目標に始まった工業的な分野です。図 2.1 のようなピストンを考えてみると、ピストンを暖めれば（吸熱）内部の気体が膨張して、右側にずれ、また熱を奪うと（発熱）内部の気体が収縮して左側にずれます。エネルギー保存則でこれを考えるのが、この単元の目標であり、問題を解く手段になります。ここで

$$Q_{in} = \Delta U + W_{out} \tag{2.1}$$

を頭に叩き込んでください。添字 in,out は非常に大事なものですから、この添字ごと覚えてください。

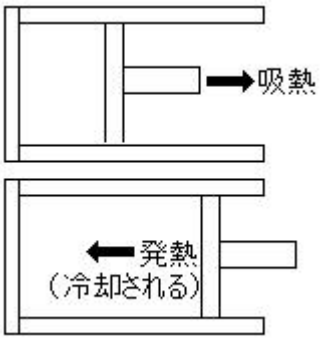


図 2.1　ピストン運動の簡単なモデル

ピストンが吸収した熱 Q_{in} は、内部気体の運動エネルギー ΔU と、ピストンを右側にずらすエネルギー (仕事)W_{out} になる、という意味です。この式を熱力学第一法則といいます。

熱力学の試験で点数を落とす人は、大半が符号を間違えます。吸熱か発熱か、外にする仕事かされた仕事か。上の式は吸熱 Q_{in} と外界にする仕事 W_{out} によるものです。（当たり前ですが、どちらかの添字が逆転すると、もう片方も逆転します）ちなみに、大学の教科書を読むと

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \tag{2.2}$$

と書いてありますが、これでは符号がわかりませんので、本テキストでは (2.1) 式を採用します。

2.2　内部エネルギー変化 ΔU

デルタ Δ は、変化を表す記号で、ΔT は温度変化を表します。ある状態 [I] から状態 [II] になるとき、温度が $T_{前}$[K] から $T_{後}$[K] に変化するならば

$$\Delta T = T_{後} - T_{前} \tag{2.3}$$

と書き表します。厳密な証明はここでは省きますが、温度が高ければ高いほど気体の運動エネルギー U[J] は大きく、そのため、比例定数 c_v で $U = nc_vT$[J] と書けることが分かっています。熱力学で大事なのは U でなく ΔU なので、

$$\Delta U = nc_v\Delta T \tag{2.4}$$

熱力学では、U **を内部エネルギーと呼び、**ΔU **を内部エネルギー変化と呼びます。**また、比例定数 c_v を**定積モル比熱**と呼びます。これは状態 [I]→ 状態 [II] の変化において、ピストンが動かなかったという、特別な状況下での熱量 Q が $Q_{in} = nc_v\Delta T$ で表されることに由来します。（→ 例題 1.1）あんまりごちゃごちゃしたことは覚えなくて結構です。

状態 [I]→ 状態 [II] の変化において、ずっと圧力が一定であった場合 (これまた特別な状況) は吸熱 Q_{in} を特別に**エンタルピー変化** ΔH と呼び[*2]、定圧モル比熱 c_p を用いて

$$\Delta H = nc_p\Delta T \tag{2.5}$$

[*2] ただしエンタルピー変化は必ずしも定圧変化における熱量であるとは限りません。ややこしい。

と書けたりしますが、この項で一番大事なのは (2.4) であり、**内部エネルギー変化を求めるときに浮気して c_p なんかを使うな、c_v を使え**、ということです。

$\Delta U = c_v n \Delta T$ であり、ΔU を内部エネルギー変化と呼び、
$\Delta H = c_p n \Delta T$ であり、ΔH をエンタルピー変化と呼ぶ。（**今は c_v が一番大事**）

例題 2.1 ☀ +

理想気体 n[mol] を断熱膨張させたところ温度が T_1 から T_2 に変化した。このときの内部エネルギーの変化 ΔU を求めよ。ただし、気体の定積熱容量を C_v[J/K] とする。

(02 演)

解答

熱容量は比熱の拡張版で、C_v[J/K] = n[mol] · c_v[J/mol · K] です。

$\Delta U = nc_v\Delta T = \underline{C_v(T_2 - T_1)}$

例題 2.2 ☀ +

理想気体 n[mol] を断熱膨張させたところ温度が変化しなかった。このときの内部エネルギーの変化 ΔU を求めよ。ただし、気体の定積モル比熱を c_v とする。

解答

変化がないので、$\Delta T = 0$ です。

$\Delta U = \underline{0}$

このような変化を**等温変化（等温過程）**と呼びます。

2.3　仕事 W_{out}

唐突に図 (2.2) を持ち出します。これを pV 図といい、いちいち図 (2.1) のように、ピストンを書いて値を書き込むよりずっと合理的な表現方法です。なにはなくとも**問題が与えられたら毎回 pV 図を描いてください。**詳しい説明は避けますが、図 (2.2) で与えられたグラフ（一般に直線とは限らない、問題ごとにグラフは違う）と V 軸のなす面積 S を、熱力学では「系が外界にした仕事」といい、本テキストでは W_{out} で書き表すことにします。[*3] ただし、状態 [I] から [II] に変化したときの話です。状態 [II] から状態 [I] に変化したときは、$W_{out} = -S$ です。グラフが直線であれば長方形の面積（図 (2.2) の場合は台形の面積）を求めるだけです。曲線であれば、積分して求めるのです。また、仕事の単位は [J] です。

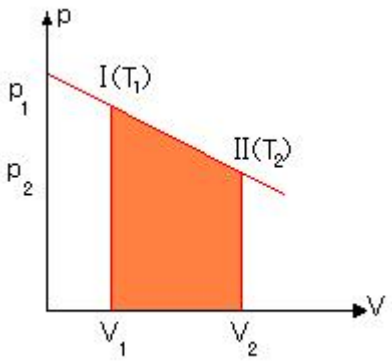


図 2.2　pV 図

[*3] 大学のテキストを読むと、w という記号はおおむね「系が外界からされた仕事」と定義されているようです。問題文に、単に「w を求めよ」、とある場合は、「$w = -W_{out}$」の関係に注意してください。

2.3.1　定積変化における W_{out}

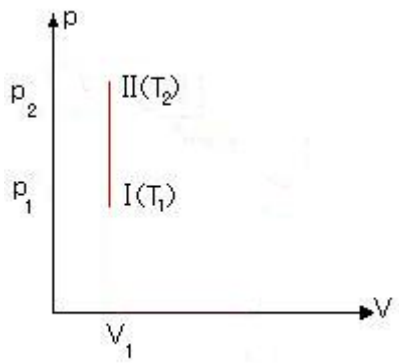


図 2.3　定積変化

図 (2.3) のように、状態 [I] から状態 [II] に移動するときに、体積が変化しなかった場合、 **定積変化 (定積過程)** と言います。図 (2.3) を見れば明らかですが、グラフと V 軸のなす面積はゼロですから、$W_{out} = 0$ です。

2.3.2　定圧変化における W_{out}

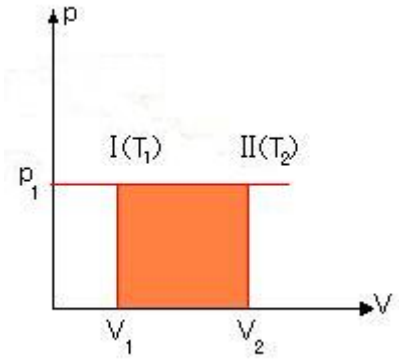


図 2.4　定圧変化

図 (2.4) のように、状態 [I] から状態 [II] に移動するときに、圧力が変化しなかった場合、**定圧変化 (定圧過程)** と言います。図 (2.4) の設定であれば、W_{out} =（長方形の面積）= $P_1(V_2 - V_1)$ です。

2.3.3　等温変化における W_{out}

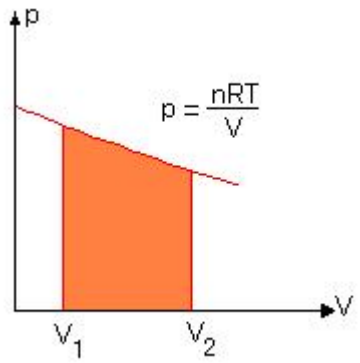


図 2.5　等温変化

等温変化等温変化は例題 (2.2) で示した変化で、この場合はグラフが直線ではないので、積分を用いることになります。気体の状態方程式より $pV = nRT$ ですから、$p = \dfrac{nRT}{V}$ として、

$$W_{out} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \Big[nRT \ln V\Big]_{V_1}^{V_2} = \underline{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

[*4] となります。

積分の公式

$$\int \frac{1}{x} dx = \log x$$

を使いました。

[*4] $\ln x$ は自然対数 $\log_e x$ を表します。これは、化学で使う対数 log がしばしば常用対数 $\log_{10} x$ を表すことに対応し、区別をつけるためと考えてください。

例題 2.3 ☀*++

(1) 定積変化において、圧力が Δp だけ変化した場合の、系が外界にした仕事を求めよ。
(2) 定圧変化において、温度が T_1 から T_2 になった。このとき系が外界からされた仕事を求めよ。
(3) 等温変化において、圧力が p_1 から p_2 になった。このとき系が外界にした仕事を求めよ。

解答

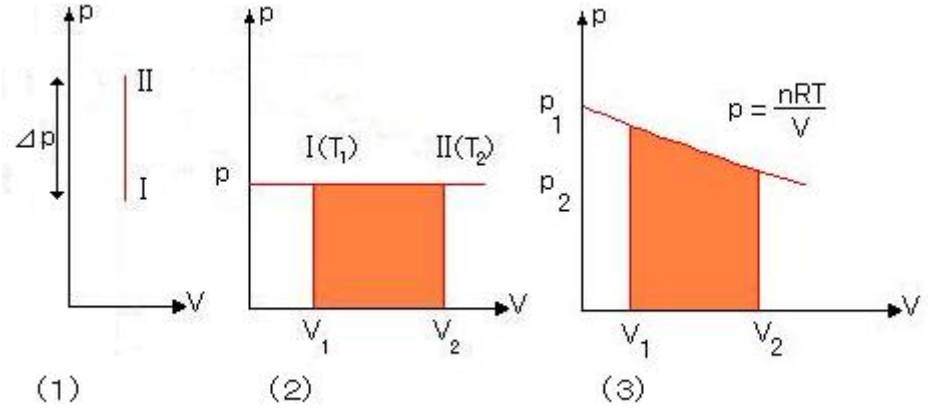


図 2.6　それぞれの pV 図

ひたすら面積を求めます。欲しい値がなければ状態方程式を使います。

(1) 圧力がどう変化しようと、あきらかに面積はゼロ。$W_{out} = \underline{0}$

(2) 気体の状態方程式より、$V_1 = \dfrac{nRT_1}{p}$、$V_2 = \dfrac{nRT_2}{p}$ を得て、$W_{out} = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$

また、求めるべき W は**系が外界からされた仕事**$(-W_{out})$ なので、$W = \underline{-nR(T_2 - T_1)}$

(3) 気体の状態方程式より、$V_1 = \dfrac{nRT}{p_1}$、$V_2 = \dfrac{nRT}{p_2}$ を得て、

$$W_{out} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \Big[nRT \ln V\Big]_{V_1}^{V_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \underline{nRT \ln \frac{p_1}{p_2}}$$

2.4　具体的な解き方

熱収支ラベルを用いて具体的に問題を解くことになります。サイクル問題やエントロピー計算も、この応用例 (熱収支ラベルを拡張するだけ) にすぎないので、きちんとマスターしてください。

①熱収支ラベルを書く。与えられた変化に名前をつけ (例えば状態 [I]→[II])、問題文から「定圧変化（過程）」「定積（過程）」「等温（温度一定）変化（過程）」「断熱（過程）」のキーワードを拾い、条件の項目に書き込む。（例えば定圧であるとして……）

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
[I]→[II]	定圧			

なお、問題文から拾ったキーワードに対し、以下のような処理をほどこす

「定圧変化（過程）」→Q_{in} を ΔH に書き換える。仕事は長方形の面積

「定積変化（過程）」→W_{out} の項に 0 と書き込む。

「等温変化（過程）」→ΔU の項に 0 と書き込む。

「断熱変化（過程）」→ 吸熱（発熱）がゼロという意味なので、Q_{in} の項に 0 と書き込む。

（今回は例として、定圧変化を扱っているので、上の対応表にしたがって、Q_{in} を ΔH に書き換える）

②温度変化から ΔU を求め、熱収支ラベルに書き込む。

過程	条件	ΔH =	ΔU +	W_{out}
[I]→[II]	定圧		$nc_v\Delta T$	

③ pV 図を描き、W_{out} を求めて熱収支ラベルに書き込む。

（今回は pV 図省略）

過程	条件	ΔH =	ΔU +	W_{out}
[I]→[II]	定圧		$nc_v\Delta T$	$p\Delta V$

④ $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を計算し、残った未知数を書き込む。

過程	条件	ΔH =	ΔU +	W_{out}
[I]→[II]	定圧	$nc_v\Delta T + p\Delta V$	$nc_v\Delta T$	$p\Delta V$

あとは求められている量を答えるだけです。

エンタルピーに関する知識がまだ不十分なので、まず次の例題を習得してください。

例題 2.4（超重要！！）☀ ++

理想気体において、Mayer の関係

$$c_p = c_v + R$$

を証明せよ。ただし、c_p は定圧モル比熱、c_v は定積モル比熱、R は気体定数である。

(02 演)

解答

マイヤーの関係は非常に大事な式です。定圧変化に関して、吸熱を二通りの方法で考えます。

定圧変化において、$\Delta H = nc_p\Delta T$……①であり、
定圧変化における吸熱を、内部エネルギーと外界にした仕事との和として考えると

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
[I]→[II]	定圧	ΔH	$nc_v\Delta T$	$p\Delta V$

（定圧変化なので、W_{out} は長方形の面積）
より、$\Delta H = nc_v\Delta T + p\Delta V$……②
また、気体の状態方程式より $p\Delta V = nR\Delta T$ なので、②は $\Delta H = nc_v\Delta T + nR\Delta T$……③と書ける。
① = ③より、$nc_p\Delta T = \Delta H = nc_v\Delta T + nR\Delta T$ なので、
$c_p = c_v + R$ となり、所望の式が得られる。

2.5　再考・エンタルピー変化

マイヤーの関係を知ることが、何に役立つのかといえば、エンタルピーについて考える手がかりになるのです。式 (2.5) で触れたように、エンタルピー変化は定圧変化において

$$\Delta H = nc_p\Delta T$$

と書けると説明しましたが、$c_p = c_v + R$ が常に成り立つために、

$$\Delta H = nc_v\Delta T + nR\Delta T$$

となり、Δ を取り払って式 (2.4) の前身 $U = c_v nT$ と状態方程式を代入することで、

$$H = U + PV \tag{2.6}$$

を得ることが出来ます。本当は、発見的なエンタルピーの定義 H を式 (2.6) とすることで、その差分を採っているのですが。

熱力学の過程において「エンタルピー変化を求めよ」と言われたら、定圧変化とは限らないので、一般的には $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ としなければいけないのが相場ですが、実は理想気体ならば最後の計算段階で、$\Delta H = nc_p\Delta T$ としてしまって良いです。[*5]

[*5] 理想気体であれば、エンタルピーは圧力に依存せず、温度のみの関数だからです。($\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = nc_p$)

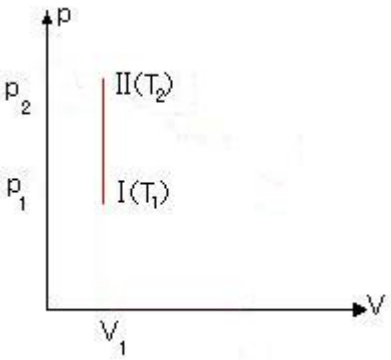
例題 2.5*

はじめ $P_1 = 1.00$[atm]、$T = 300$[K] の単原子理想気体 1.00[mol] を、一定体積で可逆的に 400[K] まで加熱した。最終圧力 [atm]、ΔU、q、w を [kJ] 単位で計算せよ。ただし、定積モル比熱は $c_v = \frac{3}{2}R$ で、$R = 8.31$[J/mol · K] である。

(03 演)

解答

定積変化です。気体定数は最後に代入します。



いま、吸熱を Q_{in}、系が外部にした仕事を W_{out} で表す。
求める最終圧力を p_2 とする。状態方程式（ボイルシャルルの法則）より、
$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ なので、$T_1 = 300$, $T_2 = 400$, $p_1 = 1$
を代入して、$\underline{p_2 = \frac{4}{3}}$ を得る。

$\therefore \quad p_2 = 1.333\cdots$[atm]

また、$\Delta U = c_v \cdot 1 \cdot 100 = 150R$[J] であり、定積変化より $W_{out} = 0$ なので、
$Q_{in} = 150R$

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
1→2	定積	150R	150R	0

また、150R=1246.50 より、
$w = -W_{out} = \underline{0}$ [J] *6
$\Delta U = \underline{1.25}$[J]
$q = Q_{in} = \underline{1.25}$[J]

*6 大学の教科書で w は外部にされた仕事を表します。

例題 2.6*

理想気体 n[mol] を準静的に断熱膨張させたところ温度が T_1 が T_2 になった。以下の値を求めよ。ただし、気体の定積熱容量 C_v は温度によらず一定とする。

(1) 気体の内部エネルギー変化 ΔU

(2) 気体のエンタルピー変化 ΔH

(02 演、98 期末)

解答

$\Delta H = nc_p\Delta T$ を使います。反則かもしれないので行儀の良い解答を付します。参考にしてください。また、$nc_v = C_v$（モル × 定積モル比熱＝定積熱容量）に引っかからないように気をつけてください。

吸熱を Q_{in}、外部にした仕事を W_{out}、温度変化 $T_2 - T_1$ を ΔT で表す。
断熱変化により、$Q_{in} = 0$ であり、$\Delta U = C_v\Delta T$ より以下の表が得られる。

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
1→2	断熱	0	$C_v\Delta T$	$-C_v\Delta T$

これより、$\Delta U = \underline{C_v(T_2 - T_1)}$ $(\because \quad \Delta T = T_2 - T_1)$

$\Delta H = nc_p\Delta T = C_v\Delta T + nR\Delta T = \underline{(C_v + nR)(T_2 - T_1)}$

正確には

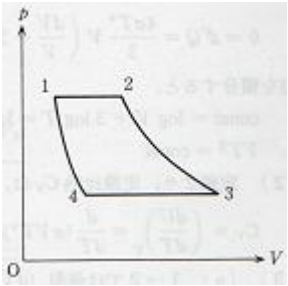
$H = U + PV$ より、状態方程式とあわせて $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = (C_v + nR)\Delta T$

よって、

$\Delta H = \underline{(C_v + nR)(T_2 - T_1)}$

例題 2.7**

右図のようなサイクル **(Carnot サイクルという)** がある。ただし、作業物質は n[mol] の理想気体とする。サイクルは四つの準静過程から成り立ち、各点での温度、体積、圧力は T、V、p に添字をつけて表す。例えば [1] 点では T_1、V_1、p_1 である。1→2 過程で熱 Q_a を吸収し、3→4 過程で熱 Q_b を放出するとして、以下の問いに答えよ。ただし、定積モル比熱を温度に関わらず一定の c_v とする。



(1) 3→4 過程での内部エネルギー変化および外界へなす仕事を求めよ。

(2) 1 サイクルで外界にする仕事を Q_a および Q_b で表せ。

(3) 熱効率 η を Q_a と Q_b で表せ。また、この値が熱源の温度だけで決まることを示せ。

（参考）カルノーサイクルは

1→2 過程、3→4 過程が等温変化、

2→3 過程、4→1 過程が断熱変化である。

（コメント）カルノーサイクルは 98 年以降見かけない……

解答

サイクル問題も、所詮は熱収支ラベルで攻略される運命にあります。

等温変化では、状態方程式 $PV = nRT$ を利用し、$W_{out} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ のようになります。

等温過程 1→2、3→4 では外部にした仕事は $nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$、$nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$ であり、内部エネルギーはゼロである。

断熱過程 2→3、4→1 では吸熱がゼロであるから、$\Delta U = -W_{out}$ が成立する。

以上を踏まえて以下の表を得る。

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
1→2	等温	Q_a	0	$nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
2→3	断熱	0	$nc_v(T_3 - T_2)$	$-nc_v(T_3 - T_2)$
3→4	等温	$-Q_b$	0	$nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$
4→1	断熱	0	$nc_v(T_1 - T_4)$	$-nc_v(T_1 - T_4)$

3→4 過程での発熱 Q_b は、$-Q_b$ だけ吸収したのと同じことです。表記に注意。

(1) 表より、内部エネルギー変化＝$\underline{0}$、外部にした仕事＝$\underline{nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}}$

(2) 等温過程 1→2、3→4 により、$T_1 = T_2$、$T_3 = T_4$ なので 1 サイクルの仕事を全て足し合わせると、

$$\sum W_{out} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nc_v(T_3 - T_2) + nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} - nc_v(T_1 - T_4)$$

$$= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = \underline{Q_a - Q_b} \quad (\because \ T_3 - T_2 + T_1 - T_4 = 0)$$

(3) 次の公式を覚えてください。

熱効率 η は、サイクル内の、吸熱 Q_{in} のうち、正であるもの $Q_{in}{}^{+}$ の和 $\sum Q_{in}{}^{+}$ と、サイクル内の全ての仕事和 $\sum W_{out}$ で、

$$\eta = \frac{\sum W_{out}}{\sum Q_{in}{}^{+}} = \frac{\text{仕事の和}}{\text{吸収した}\textbf{正}\text{の熱の和}} \tag{2.7}$$

で定義される。

これによれば、吸収した熱のうち正であるのは Q_a のみなので ($-Q_b$ は負)、

$\eta = \underline{\dfrac{Q_a - Q_b}{Q_a}}$ とわかる。

カルノーサイクル、断熱変化とくれば次の公式が出るようにしてください。非常に重要です。

断熱変化では次の式が成立する。（断熱変化のポアソンの式）

$$pV^{\gamma} = \text{一定} \tag{2.8}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \tag{2.9}$$

ただし

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \tag{2.10}$$

ここでは式 (2.9) を使います。断熱過程 2→3、4→1 で式 (2.8) が適用できるから、

$$T_2V_2{}^{\gamma-1} = T_3V_3{}^{\gamma-1} \quad と \quad T_4V_4{}^{\gamma-1} = T_1V_1{}^{\gamma-1}$$

が成立し、これより、

$$\frac{T_2V_2{}^{\gamma-1}}{T_1V_1{}^{\gamma-1}} = \frac{T_3V_3{}^{\gamma-1}}{T_4V_4{}^{\gamma-1}} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \ (\because\ T_1 = T_2 \text{かつ} T_3 = T_4) \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

また、$\dfrac{Q_a}{T_1} = nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$、$\dfrac{Q_b}{T_3} = nR\ln\dfrac{V_3}{V_4}$ [*7] より、$\dfrac{Q_a}{T_1} = \dfrac{Q_b}{T_3}$

これより、

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

を得る。これは題意を満たす。$\mathcal{QED}$

[*7] 熱収支ラベルから、$-Q_b = nRT_3\ln\dfrac{V_3}{V_2}$ より、$Q_b = nRT_3\left(-\ln\dfrac{V_3}{V_2}\right) = nRT_3\ln\dfrac{V_2}{V_3}$

2.6　修行 2

❶ *

理想気体 n[mol] を等温（温度=T）可逆的に圧力 P_1 から圧力 $P_2(P_2 > P_1)$ まで膨張させた。以下を求めよ。

(1) 気体が外界にした仕事

(2) 気体が吸収する熱

(00 期末)

❷ *

n モルの理想気体を等温的（温度 = T）に圧力 P_1 から P_2 まで次の二つの過程で膨張させた。系が吸収した熱量、内部エネルギー変化、エンタルピー変化を求めよ。

(1) 可逆的に

(2) 気体の最終圧力 (P_2) に等しい一定圧力に抗して

(03 期末)

❸ ☀*

単原子分子よりなる理想気体 1 モルが熱平衡状態 A にある。この気体に準静的に定圧膨張を行わせて状態 B となし、そのあと体積を一定にして冷却し、平衡状態 C に達した（右図）(以下、前過程を (A→B)、後過程を (B→C) と略記)。状態 A、B および C の絶対温度を T_A、T_B および T_C とする。

(A→B) および、(B→C) のそれぞれの過程において

(a) その間に気体が外へなした仕事

(b) その間に気体の内部エネルギーの変化

(c) その間に気体が外からとった熱量

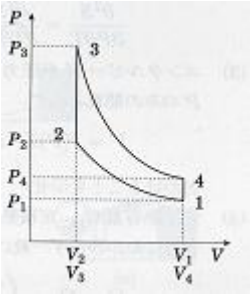
(d) その間の気体のエンタルピー変化

を求めよ。

(東大院試工学部・改)

❹ **

右図は **Otto サイクル**の pV 図を示す。作動媒体である空気を理想気体とみなすことができるとして、以下の問いに答えよ。



ただし、圧縮比 $\varepsilon = \dfrac{V_1}{V_2}$、圧力比 $\xi = \dfrac{p_3}{p_2}$ とし、空気の気体定数を R、比熱比を γ、質量を M とする。オットーサイクルは

1→2、3→4 の変化が断熱変化であり、

2→3、4→1 の変化が定積変化である。

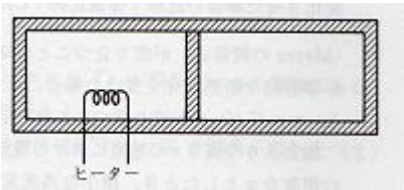
(1) 図中の点１，２，３，４の温度をそれぞれ T_1、T_2、T_3、T_4 とするとき、T_1、T_2、T_3 を T_4、ε、ξ、γ を用いて表せ。

(2) この機関の理論熱効率 η を ε、ξ、γ を用いて表せ。ただし、全ての記号を用いるとは限らない。

(類・東大院試)

❺ ♡ ♯***

摩擦なしに左右に動けるピストンを備えた円筒容器がある。円筒の壁もピストンも熱を通さない物質でつくられている。はじめ、ピストンは図のように中央にあって、その左右の室には、同じガスの１モルずつが、同じ体積 V_0、同じ圧力 p_0、同じ絶対温度 T_0 で入れてある。



いま、ヒーターで左の室のガスにある量の熱を与えた結果、ピストンが移動して、左の室の体積が V_1 になったとする。このとき、次のものを求めよ。

(1) 左の室のガスの温度

(2) 右の室のガスの温度

(3) 左右の室のガスの圧力

(4) 左の室のガスが右の室のガスになした仕事

(5) 左の室のガスにヒーターから与えられた熱量

ただし、ガスは理想気体とみなし、その定積モル比熱は $\dfrac{3}{2}R$ とせよ。R は気体定数である。また、全ての状態変化は可逆的に行われるものとする。

(東大院試工学部)

3
エントロピー

エントロピーは乱雑さ、その値は不可逆であるこの世界で増大し続ける。エントロピー増大の法則とはよくいったものですが、実際に教科書で与えられた公式

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

を、目を凝らして見てもそんな意味は読み取れそうにありません。ここでは一生懸命式の意味を考える前に、この値の扱い方に慣れることを優先します。どうせエントロピーは統計力学でも扱うのですから、難しい話はしばらく保留です。

習うより慣れよ。可逆不可逆、クラジウスの原理、などなどの諸説取っ払い、とにかく問題が解けることを目指します。

3.1　熱収支ラベルの拡張

過程	条件	dQ_{in}	$=$ dU	$+$ dW_{out}

熱収支ラベルに手を加えて、表のようにしました。各々の値に"d"がつくことで微小値を表し、これで dQ_{in} を求めた後で、$\dfrac{dQ_{in}}{T}$ を積分すればおしまいです。

3.2　エントロピー変化の具体的な求め方

①微小値の熱収支ラベルを書き埋める。ただし $dW_{out} = pdV$

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}

なお、問題文から拾ったキーワードに対し、以下のような処理をほどこす

「定圧、定積変化（過程）**以外**」→p を状態方程式を使って消去する。

「断熱変化（過程）」→$dq = 0$→$\Delta S = 0$ とする。

② $dQ_{in} = dq$ と改め、状態 [I] から状態 [II] への定積分

$$\Delta S = \int_{[I]}^{[II]} \frac{dq}{T} \tag{3.1}$$

を求める。(この ΔS をエントロピー変化という)

まずは次の例題を暗記してください。

例題 3.1 ☀*

1[mol] の理想気体を加熱、圧縮し、状態 [I](T_1、p_1) から、状態 [II](T_2、p_2) に変化した。この過程のエントロピー変化を求めよ。ただし、定積熱容量 C_v は温度によらず一定とする。

(03 期末)

解答

解き方の順番は基本的に第二章と一緒ですが、今回はグラフを書く必要がありません。ΔU が dU になるので $dU = nc_v dT$、W_{in} は、微分したもの pdV になるわけです。

問題より、モル数が 1 で $n = 1$。p を状態方程式で消去し、以下の表が得られる。

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}
I→II		dq	$C_v dT$	$\frac{RTdV}{V}$

表より、辺々 T で割って、

$$\frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V}$$

を得る。状態 [I] から状態 [II] まで積分すると、

$$\Delta S = C_v\Big[\ln T\Big]_{T_1}^{T_2} + R\Big[\ln V\Big]_{V_1}^{V_2}$$

となり、$V = \frac{RT}{p}$ より $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2}$ が得られたのとあわせて、

$$\Delta S = C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} = \underline{(C_v + R)\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{p_1}{p_2}}$$

答案に V_1 や V_2 を用いてはいけません。問題で与えられた量ではないからです。

例題 3.2 ☀**

理想気体 n[mol] を等温（温度 T_1[K]）可逆的に圧力 P_1[atm] から P_2[atm] まで膨張させた。以下を求めよ。

(1) 気体が吸収した熱量 q

(2) 気体のエントロピー変化 ΔS

(02 演)

解答

(1) の式変形が飛躍しすぎ、と言う人は例題 (2.3) の (3) を見てください。全く同じですから。

(2) では定圧変化でも定積変化でもないので、p を消去するところからスタートします。

(1) 等温変化より pV 図は右図のとおり。これより、W_{out} は

$$W_{out} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$\because \quad V = \dfrac{nRT_1}{p}$ これより、以下の表が得られる。

過程	条件	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
1→2	等温	q	0	$nRT_1 \ln \dfrac{P_1}{P_2}$

よって $q = \underline{nRT_1 \ln \dfrac{P_1}{P_2}}$

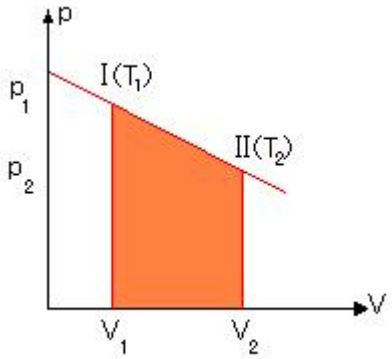


図 3.1　pV 図

(2) $p = \dfrac{nRT_1}{V}$ より、$pdV = \dfrac{nRT_1}{V} dV$

これより、以下の表を得る。

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}
1→2	等温	dq	0	$\dfrac{nRT_1 dV}{V}$

よって、$\Delta S = \displaystyle\int_{[1]}^{[2]} \frac{dq}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \underline{nR \ln \frac{P_1}{P_2}}$

例題 3.3 ☀*

1[mol] の理想気体を加熱、圧縮し、状態 [I](V、T) から状態 [II]($\frac{V}{2}$、$2T$) にするときのエントロピー変化を求めよ。

(03 演)

解答

定積変化でも定圧変化でもないので、p を消去するところからスタートです。

状態方程式 $p = \dfrac{RT}{V}$ より、$pdV = \dfrac{RT}{V}dV$ となり、

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}
1→2		dq	$c_v dT$	$\dfrac{RTdV}{V}$

よって、$\dfrac{dq}{T} = c_v\dfrac{dT}{T} + \dfrac{RdV}{V}$ が得られ、

$$\Delta S = c_v \ln\left(\frac{2T}{T}\right) + R\ln\left(\frac{V/2}{V}\right) = c_v \ln 2 + R\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \underline{(c_v - R)\ln 2}$$

例題 3.4

温度一定で n[mol] の理想気体を膨張させ、体積 3 倍にしたときの気体のエントロピー変化を求めよ。ただし、温度は T とする。

(03 演・改)

定積変化でも定圧変化でもないので、やはり p を消去するところからです。

解答

$p_1V = nRT$

$p_2(3V) = nRT$

また、$p = \dfrac{nRT}{V}$ より、$pdV = \dfrac{nRTdV}{V}$

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}
1→2	等温	dq	0	$\dfrac{nRTdV}{V}$

よって、$\Delta S = \displaystyle\int_V^{3V} \frac{nR}{V} = \underline{nR\ln 3}$

3.3　修行 3

❶ *

温度 T の恒温槽の中で圧力 p_1 に保たれている n[mol] の理想気体がある。圧力を急に p_1 から $p_2(p_1 > p_2)$ に変え膨張させた後 (p_2 の外圧に抗して不可逆的に膨張させた後)、系を平衡状態にした。(その時、気体の温度は T で圧力は p_2)。このとき、以下を求めよ。

(1) この過程に伴って気体が外界にした仕事 $-W$

(2) 気体のエントロピー変化 ΔS

(00 期末)

❷ *++

理想気体 n[mol] を準静的（可逆的）に断熱膨張させたところ温度が T_1 から T_2 になった。以下を求めよ。ただし、気体の定積熱容量 C_v は温度によらず一定とする。

(1) 気体の内部エネルギー変化 ΔU

(2) 気体が外界にした仕事 $-W$

(3) 気体のエンタルピー変化 ΔH

(4) 気体のエントロピー変化 ΔS

(00 期末)

❸ ♡ ♯ ***

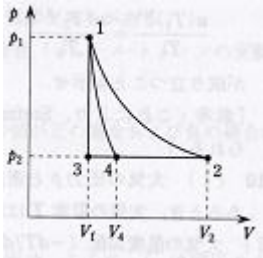
圧力一定の下で、それぞれ温度 T_A、T_B（$T_A \neq T_B$）を持つ二つの物体 A、B を接触させて平衡状態にした。二つの物体の定圧熱容量 C_p は等しく、外界とは熱的に絶縁されているとして、この過程でのエントロピー変化を考える。なお、C_p は温度によらず一定とする。

(1) 物体 A、B それぞれのエントロピー変化 ΔS_A、ΔS_B を求めよ。

(2) $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ を求め、この過程の自発性を議論せよ。

(03 期末)

❹ ♨ ♯ *****



1[mol] の理想気体に対して、体積 V と圧力 p の平面上で、右図のような状態変化を考える。1→2、2→3 、3→1 は、それぞれ、準静的等温過程、準静的定圧過程、準静的定積過程であるとして次の問に答えよ。

(1) 1→2 に対するエントロピー変化 ΔS_{12} はいくらか。体積 V_1、V_2 および気体定数 R を用いて表せ。

(2) 1 から 2 へ断熱自由膨張で移ったとするとき、$\displaystyle\int \frac{d'Q}{T}$ を求めよ。ただし、T は温度、Q は熱量である。この結果を前問の ΔS_{12} と比較することにより何がわかるかを説明せよ。

(3) 1 から始まる準静的断熱過程により、2 と 3 を、結ぶ直線状の 4 に到達したとする。準静的断熱過程では $TV^{\gamma-1}$ が一定であることを示せ。ただし、γ は定圧モル比熱と定積モル比熱の比である。これを用いて、V_4 を表す式を V_1、p_1、p_2 の関数として求めよ。

(4) 1→4、4→3、3→1 に対するエントロピー変化をそれぞれ計算せよ。循環過程 4→3、3→1 におけるエントロピー変化はいくらになるはずか、これを用いて、前問と同じ V_4 を表す式を求めよ。

(東大院試理学部)

4

熱力学関数と自由エネルギー

ある変化が自発的に起こるかどうかを判定する問題を前章の修行問題に取り上げました。この「自発的か否か」という疑問にエントロピーが答えられるというのは、大変興味深いことです。厳密には、エントロピー以外の熱力学関数が一定の状態で、孤立系に対してのみ適用できる熱力学第二法則でしたが、しかしながらほとんどの系は孤立系ではなく、変化が起こる場合にはエントロピー以外の値（熱力学関数）についても目を向けなければなりません。

この章では、熱力学関数として新たなヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーを取り上げます。これらを応用することで新たな数学的関係を作り出し、多くの化学反応や化学平衡に適用してゆくことができますが、本書はその理論的基礎までで筆をおくことにします。

4.1　二つの自由エネルギー

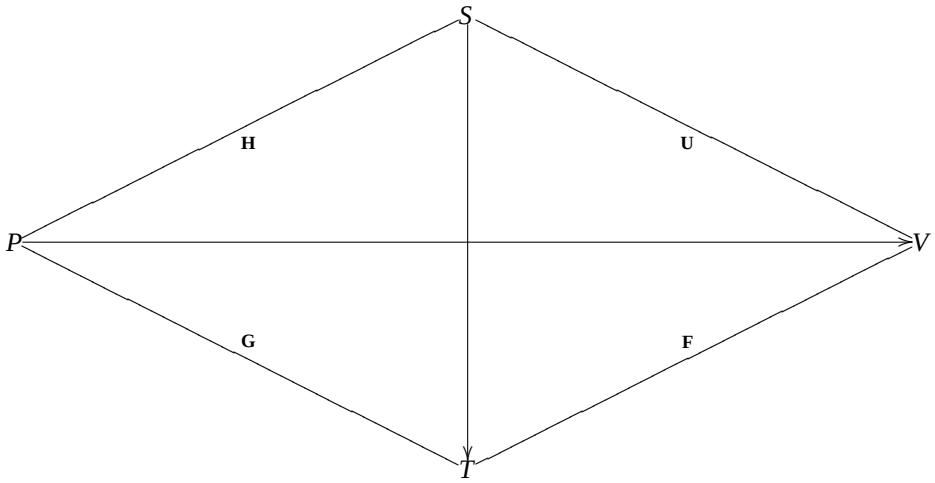
暗記なくして物理は語れません。まずは次の式を覚えてください。

$$F = U - TS \tag{4.1}$$

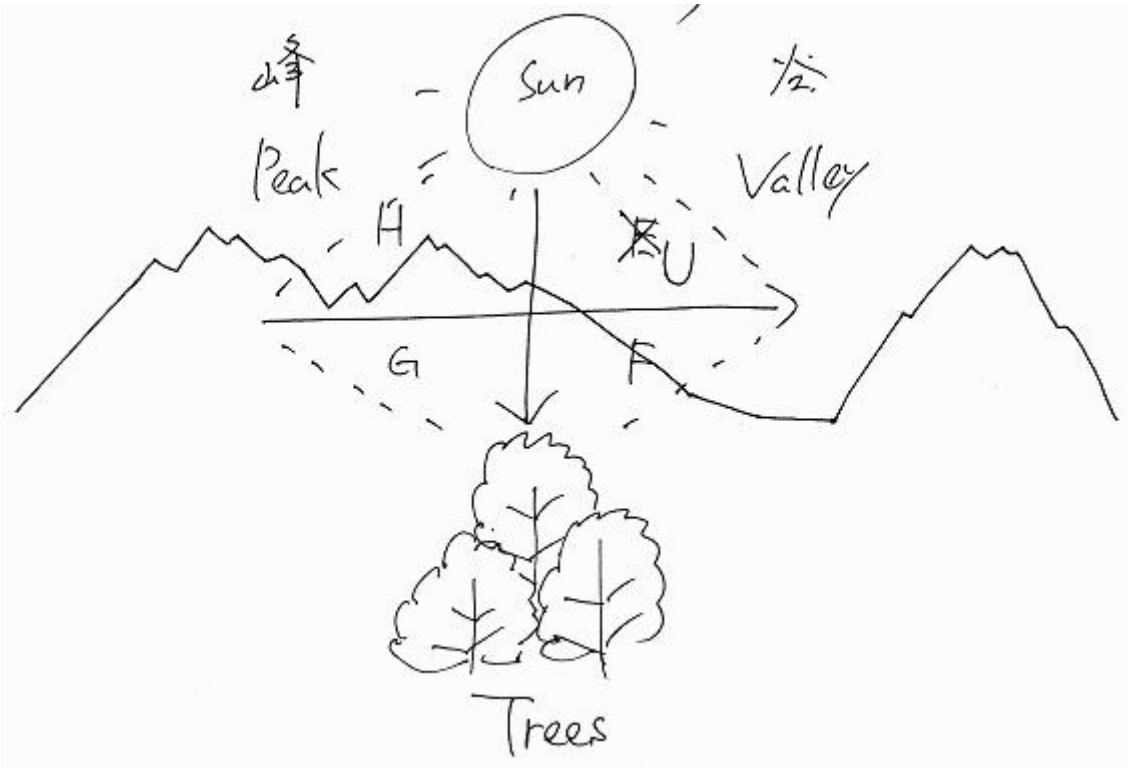
$$G = H - TS \tag{4.2}$$

F をヘルムホルツの自由エネルギーと呼び、[*1] G をギブスの自由エネルギーと呼びます。S はエントロピーです。以下から、変化が**等温**での議論をしてゆくことになります。

[*1] F でなく A と書くこともあるようです。



次に、上の<便利図> [*2] を覚えてください。覚え方は人それぞれでしょうが、著者は下のような風景を覚えることにしています。



すなわち、**S**un から **T**rees に矢印を引き、次に **P**eak から **V**alley の矢印を引き、四辺形の頂点から、時計回りに **E**(これを **U** に置き換える)**FGH** と名づけるわけです。

[*2] 有名なこの図式は「ボルンの図式」といいます。熱力学特性関数と状態量の関係を表す四辺形は他にもたくさんあるようですが。

4.2　熱力学関数

前ページの図は、以下の「熱力学関数と偏微分係数の関係」から導かれるマクスウェルの関係式を全く覚えなくてよいことをあらわしています。

熱力学関数	微分係数	
$U(S,V)$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
$F(T,V)$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
$G(T,p)$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$
$H(S,p)$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ は、x と y の関数である z を、<u>y を固定して</u> x で偏微分する、という意味です。

U、H、F、G は、それぞれ適当な変数をとってやることで**熱力学関数**として定義でき、例えば<便利図>において、U を取り上げて考えてみると、U の両端には S と V があるので、U はこの二つを変数に持つ関数であることが分かるわけです。また、U を S で偏微分すると、S から T に矢印が伸びていて、$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ となるわけです。さらに、U を V で偏微分すると、V に向かって矢印が p から伸びています。矢印の向きが逆なので、マイナスをつけて $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ になる、という具合です。

4.3　熱力学関数の作り方

<便利図>を参考にして考えます。まず U について、U の両端には S、V がありますから、これらが"**自然な変数**"であり、微小値を取って dS、dV とします。S からは T に、V には p から矢印が出ているので、TdS、$-pdV$ としてやり、両者を足してやれば dU となるわけです。

$$dU = TdS - pdV \tag{4.3}$$

同様に

$$dH = \quad TdS + Vdp \tag{4.4}$$
$$dF = -pdV - SdT \tag{4.5}$$
$$dG = \quad Vdp - SdT \tag{4.6}$$

が得られます。

例題 4.1*

系の内部エネルギー変化 ΔU は自然な変数 S、V を用いて、$dU = TdS - pdV$ と表せる。同様な式をエンタルピー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギーについて求めよ。また、Maxwell の関係式のひとつである $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ を導け。

(02 演)

すでに結果はわかっていますから、検算のようなものです。

解答

$H = U + pV$ であるから、$dH = dU + d(pV) = dU + Vdp + pdV$ であり、[*3]
$dU = TdS - pdV$ より、$\underline{dH = TdS + Vdp}$

$F = U - TS$ より、$dF = dU - d(TS) = dU - SdT - TdS$ であり、
$dU = TdS - pdV$ より、$\underline{dF = -pdV - SdT}$

$G = H - TS$ より、$dG = dH - (TS) = dH - SdT - TdS$ であり、
$dH = TdS + Vdp$ より、$\underline{dG = Vdp - SdT}$

また、$dU = TdS - pdV$ より、$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$、$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ である。
$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ のはずなので、[*4]
$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V}\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial(-p)}{\partial S}$ とあわせて、所望の式を得る。$\mathcal{QED}$

[*3] d(pV)=Vdp+pdV は、例えば積の微分の公式と同様です。

[*4] $z = f(x, y)$ において、$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ であることによります。

4.4　問題にあたる

(4.1)(4.2) 式を利用しても、熱力学関数を利用しても解けるようにできています。ただし、本章では、あくまで**等温変化**を対象としていますから、$dT = 0$ より熱力学関数を利用したほうが楽でしょう。手順は単純です。実演しますので覚えてください。

例題 4.2*

温度 T = 一定で n[mol] の理想気体の体積を 3 倍にするときの気体におけるヘルムホルツの自由エネルギー変化とギブスの自由エネルギー変化を求めよ。

(類・98 期末 02 演 03 演)

解答

①未知数を把握し、状態方程式で関係を求めておく。

$p_1 V = nRT$

$p_2(3V) = nRT$　より $p_2 = \dfrac{1}{3}p_1$

②熱力学関数で F と G を表す。

$dF = -pdV - SdT$

$dG = Vdp - SdT$

ここで、等温変化より $dT = 0$ より、

③積分して

$$\Delta F = \int_V^{3V} -\frac{nRT}{V}dV = -nRT\ln\left(\frac{3V}{V}\right) = \underline{-nRT\ln 3}$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p}dp = nRT\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = nRT\ln\left(\frac{p_1}{3p_1}\right) = \underline{-nRT\ln 3}$$

別解

熱力学関数としてではなく、(4.1)(4.2) 式を使って解きます。

$dT = 0$ より、$nc_v dT = nc_p dT = 0$ である。等温変化なので、$-d(TS) = -SdT = -dq$ である。

過程	条件	dQ_{in} =	dU +	dW_{out}
1→2		dq	0	$\dfrac{nRTdV}{V}$

$-dq = -\dfrac{nRTdV}{V}$ より、$\Delta F = \Delta G = \displaystyle\int_V^{3V} -\frac{nRTdV}{V} = \underline{-nRT\ln 3}$

例題 4.3**

1.00[mol] の理想気体が 300K、6.00atm の状態にある。この気体を等温で膨張させ、1.00atm にした。この過程の気体におけるヘルムホルツの自由エネルギー変化は何 kJ か？
ただし、$\ln 2 = 0.693$、$\ln 3 = 1.099$、$\ln 5 = 1.609$、$\ln 7 = 1.946$ である。

(03 期末)

どちらの方法でもいけますが……。
ちなみに気体定数は $R = 8.31$ です。

解答

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdots\cdots ①$$

等温変化より、$dT = 0$、よって $dF = -S\,dT - pdV = -pdV$ であり、$p = \dfrac{nRT}{V}$ より、

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (\because \quad ①)$$

$$-nRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = -1 \cdot 8.31 \cdot 300 \ln 6 \fallingdotseq \underline{-4.41\text{kJ}}$$

5

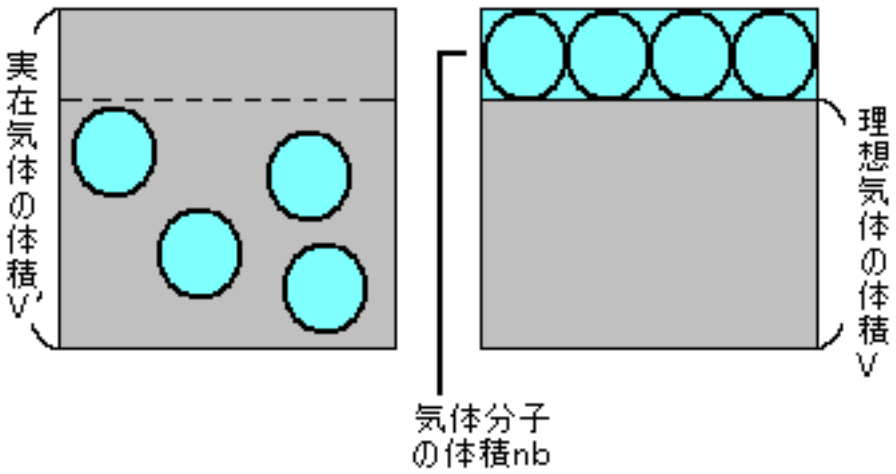
発展事項：Van der waals の補正状態方程式

理想気体における議論がひととおり終わったところで、今度は状態方程式を拡張し、**実在気体の状態方程式**について考えることにします。分子間に働く van der waals 力について考察することで、簡単な補正式をつくることができます。定期テストにはほとんど現れませんが、院試にはよく出る内容です。

5.1　補正作業の背景

理想気体と実在気体の第一の違いは**体積の有無**です。今、実在気体の体積 V' を、理想気体の体積に変換したものを V と表すことにしましょう。理想気体では、それぞれの気体分子を質点とみなしているため、実在気体の方が体積が大きいのです。ここで、**各気体分子の体積**を nb とおくと、実在気体の体積、すなわち気体の自由に動ける空間の体積 V' は $V + nb$ となるはずです。ただし、n は気体分子のモル数です。

また、理想気体では気体分子同士の相互作用を無視していますが、実在気体を考えるときはそういうわけにはいきません。第二の違いは**分子間力**です。圧力とは、容器にぶつかった気体分子が容器の壁に及ぼす力のことです。ある一つの気体分子をⒶとし、その他の気体分子全てをⒷで表すことにしましょう。気体分子Ⓐが容器の壁に衝突するとき、気体分子群Ⓑから引力（**分子間力**）を受けながら（力を奪われて）衝突するので、



実際に容器の壁に及ぼす力 P' は、理想気体の圧力 P より小さいはずです。よって $P = P' + K$ と書けるわけです。気体分子Ⓐに影響する引力は気体分子群Ⓑの量 (密度) に比例するはずなので $K \propto \frac{n}{V'}$ と書けるわけです。[*1] 今の議論はⒶ一個についてのものであり、実際はこれを全ての気体の対応関係で見ていかねばならないので、K はさらに $\frac{n}{V'}$ に比例することになるわけです。したがって、比例定数 a を用いて $K = a(\frac{n}{V'})^2$ と書けるわけです。

以上のことから、$V = V' - nb$ と $P = P' + a(\frac{n}{V'})^2$ が得られますから、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に代入し、

$$\left(P' + a(\tfrac{n}{V'})^2\right)\left(V' - nb\right) = nRT \tag{5.1}$$

が得られました。この式を、**ファンデルワールスの状態方程式**といいます。

例題 5.1 ☀ +++

1 モルの van der waals 状態方程式は $\left(P + a(\frac{1}{V})^2\right)\left(V - b\right) = RT$ で表される。定数 a、b は何を意味しているか

(97 期末？・改　99 期末)

さきほどの御託そのままです。

解答

(1)a　理想気体と実在気体のひとつめの違いは分子間相互作用（分子間力）である。分子間力が作用して気体分子による圧力は小さくなり、その量は濃度（密度）の二乗に比例する。よって圧力の補正値は P から $P + a(\frac{1}{V})^2$ と書けなければならない。a はこの濃度二乗の比例定数である。

(2)b　理想気体と実在気体のふたつめの違いは気体分子の体積（≠ 気体の体積）である。理想気体では、実在気体分子の体積が無視されているため、体積を V から $V - b$ に補正する必要がある。b は 1 モルの気体分子体積である。

[*1] $A \propto B$ は A が B に比例することを表します。

5.2　実在気体の変化過程における各変化の求め方

実在気体がある過程に沿って変化するときに変化した内部エネルギーや仕事などを求めることができます。ただし、出題されるのはもっぱら**等温変化**です。

ファンデルワールスの状態方程式 $\left(P + a(\frac{n}{V})^2\right)\left(V - nb\right) = nRT$(5.1) より、圧力 P は、

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{5.2}$$

となります。理想気体ではないので、熱収支ラベルを立てることができません。[*2] 大筋では、実在気体の変化では、①まず圧力をファンデルワールスの状態方程式から求めて（暗記してしまいましょう）②気体の成した仕事 W_{out} を求め、次に③気体のヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔF を求めます。これを利用して、④今度はエントロピー変化を求めます。エントロピー変化を利用して、⑤発熱量 Q を求めた後、⑥最後に内部エネルギー変化 ΔU を求めるわけです。

実際に京大で出題された問題で流れをおさえることにします。

例題 5.2 ☁***

状態方程式

$\left(p + a(\frac{1}{V})^2\right)\left(V - b\right) = RT$

に従う 1 モルの気体がある。ここに p は圧力、V は体積、T は絶対温度、R は気体定数、a および b はそれぞれ正の定数である。

気体の体積を V_1 から V_2（$< V_1$）まで等温可逆的に変化させるものとして、次の問に答えよ。

(a) 気体になされた仕事を求めよ。

(b) 気体のヘルムホルツ自由エネルギーの変化を求めよ。

(c) 気体のエントロピー変化を求めよ。

(d) 気体の発熱量を求めよ。

(e) 気体の内部エネルギー変化を計算せよ。

(京都大院試（最後の小問を削除）)

[*2] 理想気体では $\Delta U = nc_V\Delta T$ でしたが、実在気体では成立しません。エンタルピーも然り、です。

前述の通りです。

解答

与式より、まず仕事を求める。

$$
\begin{aligned}
W_{out} &= \int_{V_1}^{V_2} -pdV \\
&= \int_{V_1}^{V_2} -\left(\frac{RT}{V-b} - a\left(\frac{1}{V}\right)^2\right)dV \\
&= -\left[RT\ln(V-b) + a\frac{1}{V}\right]_{V_1}^{V_2} \\
&= \underline{-RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}\ (a)
\end{aligned}
$$

次に、$F = U - TS$ であり、内部エネルギーの微小変化（熱力学第一法則）$dU = d'Q - pdV$ [*3]、エントロピー $dS = \dfrac{d'Q}{T}$ を用いると、$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$ となる。等温変化なので $dT = 0$ であるから、$\Delta F = W$ となる。よって

$$
\Delta F = \underline{-RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}\ (b)
$$

ここでヘルムホルツの自由エネルギーから Maxwell の関係式を導いておく。

あらかじめ自然な変数で表してやれば $F = -SdT - pdV$ となるので、

$$
\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(-S\right)
$$

$$
\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(-p\right)
$$

かつ

[*3] 熱量の微小値 $d'Q$ に d' がついているのは熱が非状態量であるためです。詳しい説明は、ここでは差し控えますが、要は定積分の値のように、$F(B) - F(A)$ のように与えられる量が状態量であり（例えば内部エネルギー）曲線の経路によって値が決まってしまうため、単に定積分するだけでは求められない量が非状態量なのです。例えば、仕事を求めるときに pdV を単に定積分して求めるような真似はせずに、pV 図を描いた（経路を特定した）後で面積を求めたことを思い出してください。このような量を非状態量と言うわけです。$Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ ですから、状態量＋非状態量で与えられる熱も非状態量であるわけです。

$\dfrac{\partial}{\partial V}\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right) = \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)$ より、

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial V}S &= \frac{\partial}{\partial T}p \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V-b} - a\left(\frac{1}{V}\right)^2\right) \\
&= \left(\frac{R}{V-b}\right) \\
\therefore\ \ \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} dS \\
&= \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{R}{V-b}\right)dV \\
&= R\Big[\ln\left(V-b\right)\Big]_{V_1}^{V_2} \\
&= \underline{R\ln\left(\frac{V_2-b}{V_1-b}\right)}\ (c)
\end{aligned}
$$

次に $Q_{out} = -Q_{in}$ の値を求める。$dQ_{in} = TdS$ より、

$$Q_{out} = -Q_{in} = -T\int_{V_1}^{V_2} dS = \underline{-RT\ln\left(\frac{V_2-b}{V_1-b}\right)}\ (d)$$

また、ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = U - TS$ より、$U = F + TS$ である。$dU = dF + TdS$ より、

$(\because\ \ SdT = 0)$

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S = -RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + RT\ln\left(\frac{V_2-b}{V_1-b}\right) = \underline{-a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}\ (e)$$

5.3　修行 4

❶ **

温度 T = 一定で 1 モルの理想気体の体積を 2 倍に膨張させたときの内部エネルギー変化 ΔU、エンタルピー変化 ΔH、エントロピー変化 ΔS、ヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔF、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。

(98 期末)

❷ **

1 モルの van der waals 気体を体積 V_1 から V_2 まで温度一定（T）で可逆的に膨張させた。ただし、van der waals 気体の状態方程式は

$$\left(p + a\left(\tfrac{1}{V}\right)^2\right)\left(V - b\right) = RT$$

である。以下の問に答えよ。

(1) 気体が外界にした仕事を求めよ。

(2) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$（熱力学的状態式）を利用して、気体の内部エネルギー変化を求めよ。

(3) 気体のヘルムホルツエネルギー変化を求めよ。

(00 期末)

参考文献

[1] 三宅　哲『熱力学』(裳華房,1989)
[2] 漆原　晃『物理 I・II 明快解法講座』(旺文社,2000)
[3] 姫野俊一『演習　大学院入試問題集 [物理学]I』(サイエンス社,2000)
[4] 姫野俊一・陳　啓浩『工学系大学院入試問題』(サイエンス社,2003)
[5] 橋元淳一郎『単位が取れる熱力学ノート』(講談社サイエンティフィク,2005)

[1] は有用な本で、おそらく兵庫県立大学の指定教科書よりコンパクトでわかりやすいのではないでしょうか。ただし、演習問題が少なく、単位について詳しく触れていないため、初学者は混乱するかもしれません。法則的な事柄をいっきにおさえたい人には使いやすいと思います。
[2] は大学初年度の生物系学生が物理学を学ぶ橋渡しとして最適のテキストです。無駄なことも余計なこともなくサクサク進みます。大学受験用の参考書ですがどちらかというと上の目的で使う本のように思われます。
[3] は東大院試の過去問題集です。いくらかそのまま問題を使わせていただきました。
[4] は東大とそのほかの院試過去問題です。同上。
[5] はなるべく難解な解説をさけ、なるべく平易な流れで読者の理解を狙う本ですが、これだけで標榜通り単位が取れるかどうかは……。

索引

あ

エンタルピー 9, 11, 16
エンタルピー変化 10
エントロピー 9, 23, 31

か

カルノーサイクル 19
気体定数 6
ギブスの自由エネルギー 31
吸熱 10

さ

サイクル 9, 15, 19, 22
仕事 10, 11

た

定圧変化 12, 16
定積変化 12
等温変化 11, 13

な

内部エネルギー 10, 11
熱収支ラベル 9, 15
熱力学関数 33
熱力学第一法則 10

は

比熱 5
ファンデルワールスの状態方程式 37
浮力 6
ヘルムホルツの自由エネルギー 31
<便利図> 32
ポアソンの式 20
ボルンの図式 32

ま

マイヤーの関係 16
マクスウェルの関係式 33