3. 等温操作とHelmholtzの自由エネルギー

3-1 等温操作

・一般の等温操作

始めに系が温度Tの環境下で(T, X_1)にあるとする。

この系にある操作を加えて別の平衡状態(T, X_2)

に移すとする。

このような操作を等温操作(isothermal operation)といい、

$$(T, X_1) \xrightarrow{i} (T, X_2) \tag{3.1}$$

と書く。

(注 操作をしている途中で系の温度が常にTに保たれている必要はない。)

・等温準静操作と逆向きの操作

示量変数の時間変化が非常にゆっくりしているために

操作の途中で系は常に平衡状態にあると考えられる

極限的な操作を想定する。

このような操作を準静的(quasistatic)であるという。

準静的な等温操作を等温準静操作といい、

$$(T, X_1) \xrightarrow{iq} (T, X_2) \tag{3.2}$$

と書く。

(注) 壁の挿入は準静的な操作とし、壁の撤去は壁の両側の状態が常に「つりあっている」ときのみ準静的であるとする。

(3.2)式の操作を逆向きに行うことを考えてみる。

$$(T;X_2) \xrightarrow{\text{iq}} (T;X_1) \qquad (3.3)$$

(3.2)(3.3)の操作の途中で系は常に平衡状態に保たれるので(3.3)は(3.2)をそっくりそのまま時間反転したものになる。

操作の途中で系が外界にする仕事は途中の平衡状態によって決まるので(3.2)によって系が外界にする仕事をWとすると、(3.3)によって系が外界にする仕事は−Wとなる。

(3.2)と(3.3)が共に可能であることを

$$(T;X_1) \xleftrightarrow{\text{iq}} (T;X_2)$$

と書く。

(注) この本では「可逆」という言葉は断熱操作に対して用いる。

準静的でない一般の等温操作についても

逆向きの操作を行うことができるが操作の途中の

状態まで常に同じとは限らない。

ゆえに、元の操作をそっくり時間反転したもの

でもないし、仕事についても簡単な関係は存在しない。

3-2 Kelvinの原理

系が始めに平衡状態$(T;X)$にあるとする。

この系に等温操作を施して最終的に始めの状態$(T;X)$に戻るとする。

このような操作を等温サイクル(isothermal cycle)といい、この操作の間に系が外界にする仕事をW_{cyc}と書く。

要請3.1 (Kelvinの原理)

任意の温度における任意の等温サイクルについて

$$W_{cyc} \leq 0 \tag{3.5}$$

が成り立つ。

言い換えると、等温サイクルが外界に対して正の仕事をすることはありえない。

逆にKelvinの原理が成り立たないとすると、温度一定の環境にあって、自分自身は変化せずに次々と仕事をし続ける機関が存在することになる。

このような機関を第二種永久機関(perpetual machine of the second kind)という。

(注 Kelvinの原理は純粋な経験則であり、証明は存在しない。)

Kelvinの原理の帰結として次の $\boxed{\text{結果3.2}}$ が得られる。

$\boxed{\text{結果3.2}}$（等温準静サイクルの行う仕事）

等温準静操作によって作られるサイクル

$(T;X) \xrightarrow{iq} (T;X)$ を等温準静サイクルという。

任意の温度における任意の等温準静サイクルについて $W_{cyc}=0$ が成り立つ。

（導出）

まず、Kelvinの原理から $W_{cyc} \leq 0$ である。

この等温準静サイクルを逆に行ったものも等温準静サイクルであり、外界にする仕事は $-W_{cyc}$ である。

これにKelvinの原理を適用して $-W_{cyc} \leq 0$

つまり $W_{cyc} \geq 0$ である。

よって $W_{cyc} \leq 0$ かつ $W_{cyc} \geq 0$ より $W_{cyc} = 0$ //

3-3 力学におけるポテンシャルエネルギー

Newton力学で記述される3次元空間の中の1つの質量mの粒子をポテンシャル$V(\mathbb{r})$の中を$\mathbb{r}_1$から$\mathbb{r}_2$まで移動させることを考える。

このとき粒子がする仕事は

$$W_{mech}(\mathbb{r}_1 \to \mathbb{r}_2) = V(\mathbb{r}_1) - V(\mathbb{r}_2) \tag{3.6}$$

となる。

⇒ はじめと終わりの力学的エネルギーの差が仕事の形で外界に取り出される。

(㊟ (3.6)は粒子を動かす経路に依存せずに成立する。)

粒子を非常にゆっくり動かすだけでなく、一般の操作について(3.6)を示す。

運動方程式

$$m\frac{d^2}{dt^2}\mathbb{r}(t) = -\mathrm{grad}\,V(\mathbb{r}(t)) + F(t) \tag{3.7}$$

時刻tでの全力学的エネルギー

$$E(t) = \frac{m}{2}\left(\frac{d}{dt}\mathbb{r}(t)\right)^2 + V(\mathbb{r}(t)) \tag{3.8}$$

$$\frac{d}{dt}E(t) = m\frac{d\mathbb{r}(t)}{dt}\cdot\frac{d^2\mathbb{r}(t)}{dt^2} + \frac{d\mathbb{r}(t)}{dt}\cdot \mathrm{grad}\,V(\mathbb{r})$$

$$= \frac{d\mathbb{r}(t)}{dt}\cdot\mathbb{F}(t) \quad (3.9$$

一方、時刻 t から $t+\Delta t$ の間に粒子が外界に行う仕事 ΔW は

$$\Delta W = \{\mathbb{r}(t+\Delta t) - \mathbb{r}(t)\}\cdot\{-\mathbb{F}(t)\} + O((\Delta t)^2)$$

$$= -\Delta t\frac{d\mathbb{r}(t)}{dt}\cdot\mathbb{F}(t) + O((\Delta t)^2)$$

$$= -\Delta t\frac{dE(t)}{dt} + O((\Delta t)^2) \quad (3.10$$

となり、よって求める仕事は

$$W_{mech}(\mathbb{r}_1\to\mathbb{r}_2) = -\int_{t_1}^{t_2}dt\,\frac{dE(t)}{dt}$$

$$= E(t_1) - E(t_2)$$

$t=t_1, t_2$ で粒子が静止しているとする。

$$= V(\mathbb{r}_1) - V(\mathbb{r}_2) \quad (3.11$$

Scanned by CamScanner

3-4 2つのブラックボックス

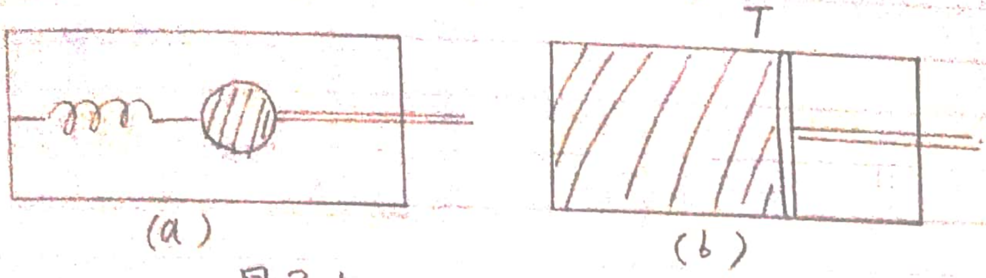


図3.1

(a)のように箱の中にバネにつながれた粒子があるとする。

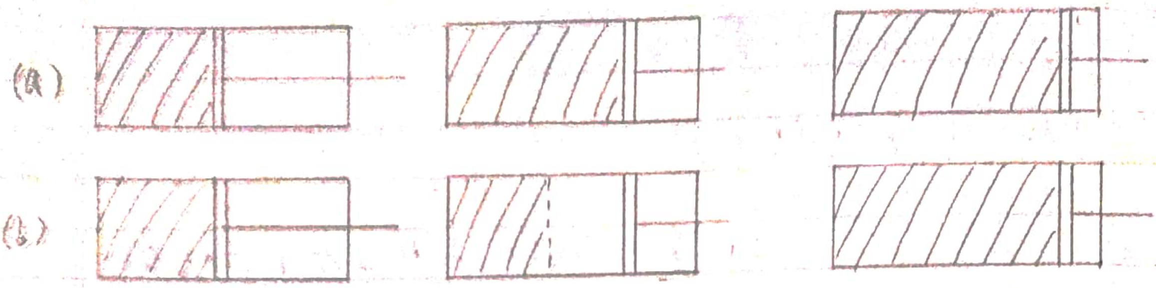
把っ手を箱の外から色々動かしてその時の外界が受ける仕事を測定すれば(3.6)よりバネのポテンシャルエネルギーを求められる。

これと同じ事を(b)のような「空気バネ」について考える。

⇒空気バネのポテンシャルエネルギーを求められるかも。

（注 力学的な系と温度一定の熱力学的な系の本質的な違いは、等温操作においては ある平衡状態から別の平衡状態に移るときに系が外界にする仕事は操作に依存して変わること。）

この注の意味は次の極端な例で理解できる。



(a)ではピストンをゆっくり動かす。

⇒気体は常にピストンを右に押し外界に対して正の仕事をする。

(b)では気体がついて来られない程速くピストンを動かす。

⇒気体は外界に対して仕事をしない。

3-5 最大仕事

[定義] (最大仕事)

示量変数の組 X で記述される系において，

等温操作

$$(T; X_1) \xrightarrow{i} (T; X_2) \quad (3.12)$$

を考える。

この操作の中で系が外界にする仕事を求め，

それらの中の最大値を $W_{max}(T; X_1 \to X_2)$ と書き，

最大仕事 (maximum work) という。

[結果3.3] (最大仕事の原理)

最大仕事 $W_{max}(T; X_1 \to X_2)$ は，任意の

等温準静操作 $(T; X_1) \xrightarrow{iq} (T; X_2)$ の間に

系が外界にする仕事に等しい。

(導出)

任意の等温準静操作 $(T; X_1) \xrightarrow{iq} (T; X_2)$ を

選んで固定する。この操作の間に系が外界に行う

仕事を W とする。

この W が $W_{max}(T; X_1 \to X_2)$ であることを示したい。

準静的とは限らない任意の等温操作

$(T;X_1) \xrightarrow{i} (T;X_2)$ をとり、その間に系が外界に行う

仕事を W' とする。

等温準静操作はそのまま逆向きに行えるので

後に選んだ等温操作に続いて、はじめに決めた

等温準静操作を逆向きに行えば、

$$(T;X_1) \xrightarrow{i} (T;X_2) \xrightarrow{iq} (T;X_1) \tag{3.13}$$

のような等温サイクルが得られる。

逆向きの等温準静操作の間に系が外界にする仕事は

$-W$ であるから (3.13) の等温サイクルの間に系が外界に

する仕事は $W_{cyc} = W' - W$ である。

Kelvin の原理より $W_{cyc} \leq 0$ なので $W' \leq W$ を得る。

後から選んだ等温操作は任意だったから W は

最大仕事に他ならない。 ▯

以下では考えている熱力学的な系についてこのような測定が

実際に行われ、最大仕事 $W_{max}(T;X_1 \to X_2)$ が完全に

決定されたとして議論を進める。

・最大仕事の性質

$\boxed{\text{性質1}}$ 等温準静操作を逆向きに行う際に系が外界にする仕事はもとの仕事の符号を反転させたものである。

$$W_{max}(T; X_1 \to X_2) = -W_{max}(T; X_2 \to X_1) \qquad (3.14)$$

$\boxed{\text{性質2}}$ 互いに何らかの操作で移り合える X_1, X_2, X_3 を考える。

$$(T; X_1) \xrightarrow{\text{iq}} (T; X_2) \xrightarrow{\text{iq}} (T; X_3) \qquad (3.15)$$

等温準静操作(3.15)の間に系が外界にする仕事の間に

$$W_{max}(T; X_1 \to X_3) = W_{max}(T; X_1 \to X_2) + W_{max}(T; X_2 \to X_3) \qquad (3.16)$$

が成り立つ。

$\boxed{\text{性質3}}$ (相加性)

示量変数の組 X と Y で記述される2つの系を重ねて1つの系とみなし、等温準静操作

$$(T; X_1, Y_1) \xrightarrow{\text{iq}} (T; X_2, Y_2) \qquad (3.17)$$

を考える。

このとき系が全体として外界に行う仕事は

$$W_{max}(T; \{X_1, Y_1\} \to \{X_2, Y_2\})$$
$$= W_{max}(T; X_1 \to X_2) + W_{max}(T; Y_1 \to Y_2) \qquad (3.18)$$

性質4 (示量性)

$\lambda > 0$ とする。系の大きさをλ倍したとき、

系が外界にする仕事は

$$W_{max}(T; \lambda X_1 \to \lambda X_2) = \lambda W_{max}(T; X_1 \to X_2) \quad (7.26)$$

(注) 最大仕事はその定義から明らかにはじめの状態 $(T; X_1)$ と終わりの状態 $(T; X_2)$ を決めれば一通りに決まる。

3-6 Helmholtzの自由エネルギー

示量変数の組Xで記述される系を考える。

各々のTに対して，示量変数の組の適当な値$X_0(T)$を固定し，(温度Tでの)基準点と呼ぶ。

(㊟系全体をλ倍すると基準点も$\lambda X_0(T)$となるようにする。)

㊥単一の容器内の物質量Nの流体のとき基準点の一般的な形は

$$X_0(T) = (V_0(T,N), N) \tag{3.21}$$

となる。

㊟を満たすことを要請すると$V_0(T,N) = v(T)N$と書ける。

(Tだけの関数
6-1でエントロピーを導入するときに決定される。)

(**定義**(Helmholtzの自由エネルギー)

任意の温度Tと$X_0(T)$から何らかの操作で到達できる任意のXについて，Helmholtzの自由エネルギー$F[T;X]$を

$$F[T;X] = W_{max}(T; X \to X_0(T)) \tag{3.22}$$

と定義する。)

最大仕事 $W_{max}(T: X \to X_0(T))$ は $T, X, X_0(T)$ を決めれば

一通りに決まる(基準点は固定してある。

$\Rightarrow$ 状態 $(T:X)$ を1つ決めれば $F[T:X]$ の値は

1つに決まる。

$\Rightarrow$ $F[T:X]$ は状態量

$\boxed{\text{要請}}$ ($F[T:X]$ の連続性)

示量変数をわずかに動かす際の仕事は小さいはずだから

$F[T:X]$ は X について連続とする。

温度がわずかに変化しても仕事は大きく変わらないから

$X_0(T)$ を T の連続関数に選び、

$F[T:X]$ は T について連続とする。

・Helmholtzの自由エネルギーの性質

$\boxed{性質1}$（示量性）

基準点の示量性と最大仕事の示量性(3.20)から

$$F[T;\lambda X] = W_{max}(T;\lambda X \to \lambda X_0(T))$$
$$= \lambda W_{max}(T;X \to X_0(T))$$
$$= \lambda F[T;X] \tag{3.24}$$

となりF[T;X]も示量的な状態量である。

$\boxed{性質2}$（相加性）

示量変数の組{X,Y}で記述される単一の系を考える。

$\{X_0(T), Y_0(T)\}$を基準点とすると，最大仕事の相加性(3.19)より

$$F[T;X,Y] = F[T;X] + F[T;Y] \tag{3.25}$$

となりF[T;X]の相加性が示される。

Scanned by CamScanner

$$F[T;X_1] - F[T;X_2]$$

$$= W_{max}(T;X_1 \to X_0(T)) - W_{max}(T;X_2 \to X_0(T))$$

$$= W_{max}(T;X_1 \to X_0(T)) + W_{max}(T;X_0(T) \to X_2)$$

$$= W_{max}(T;X_1 \to X_2) \quad (3.2$$

性質3

$$W_{max}(T;X_1 \to X_2) = F[T;X_1] - F[T;X_2] \quad (3.$$

熱力学的な系がある状態から別の状態へ等温操作で移る際に系が外界に行う仕事の最大値は、2つの状態のHelmholtzの自由エネルギーの差に等しい。

3-7 圧力と状態方程式

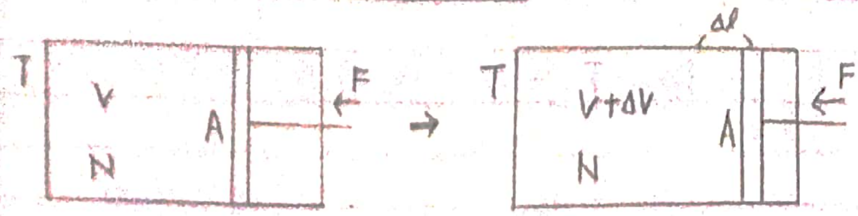


図3.3

図3.3のような等温準静操作

$$(T;V,N)\xrightarrow{\text{iq}}(T;V+\Delta V,N) \qquad (3.28)$$

を考える。　(ΔVはVに比べて小さいとする。)

このとき系が外界にする仕事は最大仕事

$W_{max}(T;(V,N)\to(V+\Delta V,N))$ である。

ピストンの移動距離をΔlとすると、

$$W_{max}(T;(V,N)\to(V+\Delta V,N)) = F\Delta l + O((\Delta l)^2) \qquad (3.29)$$

が成り立つ。

圧力 $p=\frac{F}{A}$ を用いて書き直すと

$$W_{max}(T;(V,N)\to(V+\Delta V,N)) = p\Delta V + O((\Delta V)^2) \qquad (3.30)$$

となる。

(注 (3.30)より、力学的な量として導入したpを熱力学的な系の状態(T;V,N)によって定まる状態量とみなすことができる。)

よって、状態量としての圧力pは

$$p = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{W_{max}(T;(V,N)\to(V+\Delta V,N))}{\Delta V}$$

$$= \lim_{\Delta V \to 0} \frac{F[T;V,N]-F[T;V+\Delta V,N]}{\Delta V}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial V}F[T;V,N]$$ (3.

となり Helmholtz の自由エネルギーと結ばれる。

$\boxed{\text{要請}}$ (pの連続性)

pは任意の状態$(T;V,N)$において正で有限な値をとり、T,V,Nの連続関数であるとする。

(注 これは$F[T;V,N]$がVについて微分可能であることを要請していると見てもよい。)

$\boxed{\text{性質1}}$ (示強性)

$$p(T;\lambda V,\lambda N) = -\frac{\partial F[T;\lambda V,\lambda N]}{\partial(\lambda V)}$$

$$= -\frac{\lambda\,\partial F[T;V,N]}{\lambda\,\partial V}$$

$$= -\frac{\partial F[T;V,N]}{\partial V} = p(T;V,N)$$ (3.

(3.32)よりpは示強的な状態量だと分かる。

$\boxed{\text{性質7}}$ (pから $F[T;V,N]$ を求める)

(3.31)を基準点から任意のVまで積分すれば

$$F[T;V,N] = -\int_{v(T)N}^{V} dV' \, p(T;V',N) \tag{3.33}$$

のようにHelmholtzの自由エネルギーが $v(T)$ の任意性を除いて定まる。

・状態方程式

$\boxed{\text{定義}}$ (状態方程式)

具体的な系において、平衡状態での流体の圧力 $P(T, V, N)$ を T, V, N の関数として表現した式を、その系の状態方程式という。

注1 熱力学の理論体系からは具体的な系の状態方程式は決定できない。

注2 熱力学の役割は状態方程式の満たすべき普遍的な制限を議論したり、状態方程式の特定の形に依存しない普遍的な原理や法則を追求すること。

注3 あるいは、具体的な状態方程式と熱力学の一般論を組み合わせて強力な結果を導くことができる。

全てのT, V, Nについて、圧力が

$$p(T; V, N) = \frac{NRT}{V} \tag{3.35}$$

で与えられる理想気体を考える。

(3.33)を用いてHelmholtzの自由エネルギーを求める。

$$F[T; V, N] = -\int_{v(T)N}^{V} dV' \frac{NRT}{V'}$$

$$= -NRT \log \frac{V}{v(T)N} \tag{3.36}$$