熱物理学演義 No.13 (2026 年 1 月 14 日)

特に断らぬ限り，T は系の温度，S はエントロピー，p は系の圧力，V は系の体積，μ は化学ポテンシャル，n は物質量，U は内部エネルギーを表す．

小テスト： 複数の成分の流体からなる系の Gibbs 自由エネルギーは，各成分の物質量を n_i として，$G(T, p, n_1, n_2, n_3, ...)$ の形を持つ．その完全微分は，各成分の流体の化学ポテンシャルを μ_i として $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ である．

(1) Gibbs の自由エネルギーは示量変数である．この事実を式で書き表せ．
(2) (1) の式から $G = \sum_i \mu_i n_i$ を導け．
(2) Gibbs-Duhem の関係式 $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ を導け．

————————————————- ここまで小テスト ————————————————-

問題 1：体積 V_A と V_B の二つの部分に仕切られた容器が断熱環境下におかれている．仕切り壁は，理想気体 A だけを通す半透膜 A，理想気体 B だけを通す半透膜 B を重ねて作られており，仕切りの左に理想気体 A が物質量 n_A，右側には理想気体 B が物質量 n_B 入っており，両者は共通の温度 T の熱平衡状態に達している．これを状態 1 とする．以下では，混合理想気体の性質として，(a) 内部エネルギーが，各成分が単独で存在しているときの内部エネルギーの和で表されること，(b) 圧力が各成分が単独で存在しているときの圧力の和で表されることを仮定して考えよ．

(1) 状態 1 からはじめて，半透膜 A を左端まで準静的に移動し，同時に半透膜 B を右端まで移動する準静的混合過程を考える．この過程を温度 T の等温環境下でおこなうとき，系に与えられた仕事を求めよ．
(2) (1) の準静的等温混合過程で系に与えられた熱を求めよ．
(3) 状態 1 からはじめて，断熱環境下で仕切り壁を除去する非準静的断熱混合過程を考える．この過程の終状態の温度が，状態 1 の温度に等しいことを示せ．つまり，この過程の終状態は，(1) の準静的等温混合過程の終状態と同じである．
(4) (2), (3) の結果に注意して，(3) の非準静的断熱混合過程によるエントロピーの変化 ΔS を求め，これが正であることを確認せよ．

問題 2：一成分流体系に対して，ごく一般に Gibbs-Duhem の関係式 $SdT - Vdp + nd\mu = 0$ が成り立つ．以下では二つの相（$i = 1, 2$ で区別する）が共存して熱平衡状態に達している場合を考えよう．

(1) 単位物質量当たりのエントロピーと体積をそれぞれの相に対し s_i，v_i として，各相の化学ポテンシャルの無限小変化 $d\mu_i$ を s_i，v_i，dT，dp を用いて書き下せ．
(2) 二相が共存しているときには $\mu_1 = \mu_2$ であることに注意し，(T, p) 平面上の相図で，二つの相の境界を表す曲線 $p = p_\mathrm{v}(T)$ について，

$$\frac{dp_\mathrm{v}}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

が成り立つことを示せ．これを Clausius–Clapeyron の式と呼ぶ．

—————————裏へ続く—————————

問題 3：温度 T の大気中に一成分気体が入った球形の風船が浮いており，熱平衡状態に達している（重力の影響は無視する）．風船の膜は薄く，物質は通さないが熱を通す素材でできており，その面積に比例する力学的エネルギーを蓄える性質を持つとする．つまり，風船の体積が V であるとき，風船内の空気と風船の膜を合わせた複合系の Helmholtz の自由エネルギー $F(T,V)$ を，風船内の気体の Helmholtz 自由エネルギー $F_{\mathrm{air}}(T,V)$ と正の定数 k を使って，$F(T,V) = F_{\mathrm{air}}(T,V) + kV^{2/3}$ と表せる．

(1) 大気圧 p_{ex} と風船内の空気の圧力 p_{in} の差は，

$$p_{\mathrm{in}} - p_{\mathrm{ex}} = BV^b \cdots\cdots(\text{あ})$$

の形になる．B と b を求めよ．上式は，息を吹き込んでゴム風船を膨らませるとき，はじめは苦しいが，膨らむにつれて楽になることに対する説明を与える．
ヒント：$-(\partial F/\partial V)_{T,n}$ と $-(\partial F_{\mathrm{air}}/\partial V)_{T,n}$ が表す「圧力」の意味を考えよ．

温度 T の水蒸気中に球形の水滴が浮いており，熱平衡状態に達している（重力の影響は無視する）．水滴の表面には水滴表面積に比例した力学的エネルギーが蓄えられるため（表面張力），この系は先ほど考えた風船の系と類似したものになる．つまり，水滴の体積を V，液滴内の水の圧力を p_{L}，水蒸気の圧力を p_{G} とすれば，圧力差 $p_{\mathrm{L}} - p_{\mathrm{G}}$ に対して，式 (あ) がそのまま成り立つ．違いは水滴中の水と水蒸気の間に物質のやり取りがあるため，水と水蒸気の化学ポテンシャル μ_{L}，μ_{G} に対し，次式が成り立つことである．

$$\mu_{\mathrm{L}} = \mu_{\mathrm{G}} \quad \cdots\cdots\cdots(\text{い})$$

(2) 体積 V の水滴ができているときの飽和蒸気圧は，式 (あ) と (い) を連立させ，p_{G} について解くことで求まる．ここでは温度 T が一定だから，この解を $p_{\mathrm{G}} = p_{\mathrm{G}}(V)$ と書こう．問題 2(1) の結果と $dT = 0$ から，ここでは，

$$d\mu_{\mathrm{G}} = v_{\mathrm{G}} dp_{\mathrm{G}}$$
$$d\mu_{\mathrm{L}} = v_{\mathrm{L}} dp_{\mathrm{L}}$$

が成り立つ．ただし，v_{L} と v_{G} は単位物質量当たりの水および水蒸気の体積である．以上のことから，$p_{\mathrm{G}}(V)$ が従う微分方程式を導け．$v_{\mathrm{L}}/v_{\mathrm{G}} \ll 1$ に注意し，結果は $v_{\mathrm{L}}/v_{\mathrm{G}}$ の一次近似で書き表せ．

(3) v_{L} を圧力によらない定数とみなし，v_{G} は理想気体の状態方程式 $v_{\mathrm{G}} = RT/p_{\mathrm{G}}$ に従うとする（R：気体定数）．(2) で導いた微分方程式を解いて，体積 V の水滴ができているときの飽和蒸気圧 $p_{\mathrm{G}}(V)$ を V, RT, v_{L}, p_∞ を用いて表せ．ただし，$p_\infty = \lim_{V\to+\infty} p_{\mathrm{G}}(V)$ は水と水蒸気の境界面が平面になっているときの（つまり通常の意味での）飽和蒸気圧である．