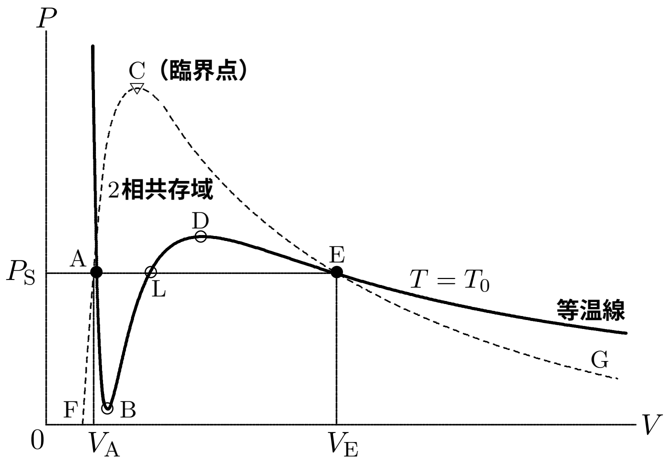
Maxwell の等面積則 —— 大学演習『熱学・統計力学』（久保亮五 編）4 章問題 [47]

図のように 2 相共存に対応する P-V 曲線（等温線）が与えられるとき，BLD のような熱力学的に不安定な状態（弾性率 $-(\partial P/\partial V)_T < 0$ ）を通らないで，つまり図の A から E まで，破線 FACEG で囲まれた **2 相共存域**の外を迂回する安定な準静的過程だけを用いて等面積則を導こうというのだ。



van der Waals 状態方程式： $T_0 < T_{\mathrm{C}}$

（復習）気液相転移を含むある温度範囲で，等温曲線が van der Waals 方程式を少し一般化した

$$P(T,V) = Tf_1(V) + f_2(V) \tag{1}$$

つまり，温度の一次式で表されるとする。（これくらいは一般化しておく方が計算が見えやすい。）

まず，このとき $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ より　　　　　$\downarrow$ Maxwell 関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = -f_2(V) \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{3}$$

である。この場合，内部エネルギーは体積に依存するが，この**分子間力効果**は温度には依存しないため，定積比熱は温度だけで決まることがわかる。

共存条件は，与えられた温度 T_0 の下で，ある圧力 P_{S} の点 A と E における Gibbs 自由エネルギー $G = U - TS + PV$ を用いて[1]

$$G_{\mathrm{E}} - G_{\mathrm{A}} = (U_{\mathrm{E}} - U_{\mathrm{A}}) - T_0(S_{\mathrm{E}} - S_{\mathrm{A}}) + P_{\mathrm{S}}(V_{\mathrm{E}} - V_{\mathrm{A}}) = 0 \tag{4}$$

で表される。ここで

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V + \frac{C_V(T)}{T}\mathrm{d}T = f_1(V)\mathrm{d}V + \frac{C_V(T)}{T}\mathrm{d}T \tag{5}$$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = -f_2(V)\mathrm{d}V + C_V(T)\mathrm{d}T \tag{6}$$

それぞれを 2 相共存域を迂回して A から E まで積分するとき，温度は元に戻るから各式の第 2 項の寄与は 0 であり，

$$T_0(S_{\mathrm{E}} - S_{\mathrm{A}}) - (U_{\mathrm{E}} - U_{\mathrm{A}}) = T_0\int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{E}}} f_1(V)\mathrm{d}V + \int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{E}}} f_2(V)\mathrm{d}V \tag{7}$$

[1] 定圧で全モル数一定のときのギブズエネルギー極小条件：$\delta G = G_1\delta n_1 + G_2\delta n_2 = (G_1 - G_2)\delta n_1 = 0$

が得られる。積分は迂回路を通るとしたが，変数 T を含まないため，$T_0 f_1(V)+f_2(V)=P(T_0,V)$ と置き,「あたかも温度 T_0 の架空の等温線 ABLDE に沿って積分」したものと見なしてもよく，(4) より

$$\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{E}} P(T_0,V)\mathrm{d}V = P_\mathrm{S}(V_\mathrm{E}-V_\mathrm{A}) \tag{8}$$

すなわち「**凹部面積** ABLA=**凸部面積** LDEL」が示されたことになる。（以上，**演習問題解答**の要約）

もし，この演習問題が熱力学的に意味をもつのであれば，(1) に限らず 2 相共存を表す一般的な関数形でも同じように証明することができるはずではないか？ 講義ノートで等面積則に触れた時にもチラと気にはなったが，たまたま SS 君が van der Waals 方程式の宿題をツイートしていたのを見つけて，この学生時代の疑問を思い出し，彼に投げてみた。SS 君は即座に「(何を悩んでいるんですか？と言わんばかりに)「自由エネルギー」が定義されているなら，自明のこと」という。確かに，おっしゃる通り...

私の講義ノートの流儀で書けば，$G=F+PV$ により，(4) を

$$G_\mathrm{E}-G_\mathrm{A}=F_\mathrm{E}-F_\mathrm{A}+P_\mathrm{S}(V_\mathrm{E}-V_\mathrm{A})=0 \tag{9}$$

と書くとき，単独相での $F(T,V)$ が van der Waals 方程式のような関数 $P(T,V)$ を積分して T-V 平面上で一意的な「ポテンシャル」として定義[2]されているなら,「力」$-\nabla F=(S,\ P)$ の「仕事積分」

$$F_\mathrm{E}-F_\mathrm{A}=-\int_\mathrm{A}^\mathrm{E} S(T,V)\mathrm{d}T-\int_\mathrm{A}^\mathrm{E} P(T,V)\mathrm{d}V \tag{10}$$

は 積分経路によらない。F が V について上に凸な領域を迂回しても，不安定部分を含む $T=T_0$ の等温線に沿って積分しても，具体的に計算するまでもなく，**原理的に**同じ積分値が得られるはずである。等温線 ABLDE が不安定部分 BLD を含むとしても，連続関数 $P(T,V)$ が存在する限り積分経路として選ぶことに問題はなく，等温ゆえ第 1 項は消えて第 2 項と (9) から等面積則 (8) が得られる。

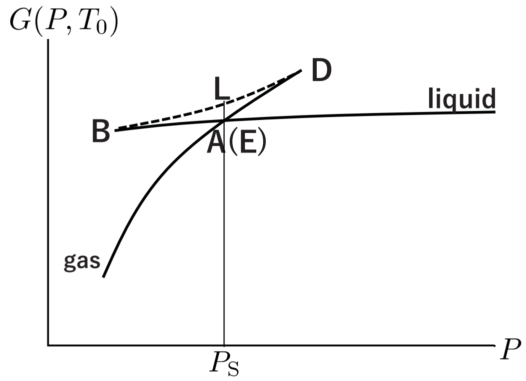
先ほどの「証明」も結局は ABLDE を結ぶ関数の存在を前提にした上での話であり，この演習問題は「いったい何をやっとるんやろ？」ということになる。計算問題としては確かにエレガントで面白いが,「（4 章の）例題 [1] の証明は不完全である」とし，しかも難問 [C] に分類した意図が不明である。

最初は，等面積則の説明としてある教科書に書かれていた Thomson の原理の言い換え（『Moutier の原理』)「等温可逆サイクルで仕事の出入りは 0 である」が最も簡単に思えた。すなわち，温度一定の一つの熱源のもとで外に対して正の仕事をするサイクルは不可能である。Thomson の原理では負の仕事は可能であるが，逆に回れば正になるため可逆サイクルとしてはやはり不可能である。(**注.** サイクルは，ここでは変形 8 の字形の ABLDEA を意味する。点 L の状態は BLD 上では「均一相」，水平線 EA 上では「2 相共存相」と相異なるため，点 L では閉じずに立体交差している。）しかしながら実現不可能な BLD の部分を通る準静的サイクルは実際には存在し得ないから，Thomson の原理以前に議論が破綻しているとも言える。著者たちの問題意識はそのあたりにあったのかもしれないが，初学者に対してミスリーディングな問題である。

ある温度が与えられたときの気液共存圧力 P_S（**飽和蒸気圧**）は，それぞれ液相および気相と判断できる状態から Gibbs 自由エネルギーを圧力の関数として計算を延長してきて，両曲線が交差する位置 (Helmholtz 自由エネルギーなら，両相から体積の関数として計算を延長してきて，2 点共有接線が引けるときの，その傾き）で，**原理的には**決定することができる。この場合，熱力学的に不安定な部分まで自由エネルギーが定義できて連続につながっている必要は全くない。「等面積則」の功罪は，van der Waals 方程式が提案者の意図 — 実在気体の理想気体からのずれを近似するモデル — を離れて，気液共存を説明できる**好都合な教材**として標準化してしまったことにある。しかしながら初等熱力学を教える側にとって捨てがたい魅力があることも事実だ。とりわけ**対応状態の原理**は，後の臨界現象におけるスケーリングの考え方にとって非常に教育的なイントロにもなる。

[2] 等面積則は，熱力学的に不安定な勾配が正（圧縮率が負）の部分を含む非物理的な p-V 曲線に対して意味を成すものであるから，それを積分した $F(T,V)$ も全域で凸関数の物理的な自由エネルギーではないが，不安定部分の外側の自由エネルギーと連続につながる，一意的な連続関数（ポテンシャル）であれば以下の議論は成り立つ。

Gibbs エネルギーと等面積則



温度一定のとき，$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P$ より

$$G_\mathrm{A} - G_\mathrm{B} = \int_\mathrm{B}^\mathrm{A} V\mathrm{d}P\,, \quad G_\mathrm{D} - G_\mathrm{E} = \int_\mathrm{E}^\mathrm{D} V\mathrm{d}P \tag{11}$$

(11) の 2 式を足し合わせ，**共存条件**「$G_\mathrm{A} = G_\mathrm{E}$」を用いれば，

$$G_\mathrm{D} - G_\mathrm{B} = \int_\mathrm{B}^\mathrm{A} V\mathrm{d}P + \int_\mathrm{E}^\mathrm{D} V\mathrm{d}P \tag{12}$$

一方，破線で表された不安定部分にも p-V 曲線が連続に延長されている場合 には，BLD に沿って

$$G_\mathrm{D} - G_\mathrm{B} = \int_\mathrm{B}^\mathrm{L} V\mathrm{d}P + \int_\mathrm{L}^\mathrm{D} V\mathrm{d}P \tag{13}$$

2 つの表式 (12)，(13) を等値することにより，等面積則

$$\int_\mathrm{B}^\mathrm{L} V\mathrm{d}P - \int_\mathrm{B}^\mathrm{A} V\mathrm{d}P = \int_\mathrm{E}^\mathrm{D} V\mathrm{d}P - \int_\mathrm{L}^\mathrm{D} V\mathrm{d}P \tag{14}$$

を確かめることができる。($P_\mathrm{A} = P_\mathrm{E} = P_\mathrm{L} = P_\mathrm{S}$ である。)

気液共存圧力，すなわち飽和蒸気圧 P_S を「等面積則から決定できる」と言うのは正しいだろうか？そもそも不安定な BD 間をつなぐ p-V 曲線が存在しないなら「等面積」もクソもないわけで，何がしかの意味をもつ曲線が存在することが前提になっている。しかも適当な曲線を勝手に引いたらよいというものでもない。—— 十分高温では，気液の区別のない流体に対応して，p-V 曲線は単調減少の一価関数として，ギブズエネルギーは圧力の**単調増加一価関数**として与えられる。臨界温度以下になると，この関数 は上の図のようにある圧力範囲で多価関数となり，折りたたまれて交点と尖点（spinode）をもつようになる。臨界点前後のこの変化が，温度をパラメータとする同じ一つの連続関数[3]で記述されるならば，熱力学的には存在しえない図の破線部分も，数学的には連続な関数として記述されるから，これを用いて「等面積則で共存圧力が決定できる」と言っても差支えはないだろう。

もちろん，van der Waals 方程式，あるいは一般化した (1) はこれが成り立っている特殊な実例である。演習問題は，不安定部分を迂回する**準静的操作**が，結果的には破線部分を辿るのと同じになることを明示的に確かめているのである。

[3] カノニカル分布を用いた統計力学では，少なくとも 2 相共存域の外側での自由エネルギー $F(T,V)$ と $P = -(\partial F/\partial V)_T$ は原理的には計算できて，このことは成り立っていると思われる。この関数は臨界点以外では特異性をもたないから，準安定・不安定領域に対応する変数域にまで形式的に拡張することは可能であろう。ただし，これは 2 相共存を前提にして計算される分配関数で定義されるべき真の自由エネルギーとは別の関数である。