

熱力学 ver. 0.416 2024 Apr 21

大野克嗣 oono@me.com

これは熱力学の基本を (数理物理としてでなく) 自然科学としてまとめたものである. 各「講義」(章)は普通の節よりずっと短い「項目」を単位として構成される. 項目は通常一つの核になる概念や命題の周りに構成されている. そこに出てくる別の項目は [hypertext](#) として参照できるようになっている¹. 熱現象や化学現象を扱わない巨視的現象の物理学の基本理論及び基本的な化学の知見を既知の前提として受け入れ, その土台の上で熱現象を論理的に扱える理論体系を構成するという方針で熱力学を解説する². ただし, 学生のための配慮がされてない項目は多く, それらは教師用である³. 従来の出鱈目な化学熱力学の修正は未公表であることに留意されたい.

1 まえおき

[補講 A: 熱学から熱力学へ](#)

[2 平衡状態 — 準備 I](#)

[3 仕事座標 — 準備 II](#)

[補講 B: 仕事と仕事形式の例](#)

[4 物質座標 — 準備 III](#)

[5 熱力学空間 — 準備 IV](#)

[6 準静的過程 — 準備 V](#)

[7 熱力学の‘第一法則’](#)

[8 熱力学の第二法則](#)

[9 偏微分と微分形式の初歩](#)

¹あまりにリンクが多すぎてうるさいと思う人が, 特に, きちんと読む人には多いだろう. リンクの目的は主に

(1) ぼーっと読んで自分なりの理論再構成の努力をしない大多数にも何かしらの知識が残るようにしたいため,

(2) ある必要な項目から読み始めても, 一応の素養のある人には, 意味がとれるようにするためである. したがって, 真面目に初めから読もうとする読者は, [hyperlink](#) が出てくれば, そこに何が書いてあったか復習するきっかけに使い, 「ふん, あれだ」と思えば当然無視していい.

²「熱力学の概要」はこの半分くらいの量で, 細かい注意や今までの議論の不備についてのコメントなどを大幅に除いたより「教科書的な」版である.

³今, 日本で手に入るすべての教科書がその基礎的部分に大きな (多分致命的な) 問題を抱えていることがわかるだろう. ただし, すべての曖昧な問題に白黒をつけようとして, 行きすぎた部分がありうるので忌憚のないコメントを上記アドレスに寄せられたい.

- 10 熱力学空間の構造
- 補講 C 熱力学空間の経路の実現可能性
- 11 エントロピーの構成
- 12 エントロピー増大の原理
- 13 凸関数性と内部エネルギーの凸性
- 14 熱とエントロピー
- 15 熱機関と熱ポンプ
- 16 二つの系間の平衡
- 17 混合エントロピー
- 18 等温過程と Legendre-Fenchel 変換
- 補講 D: Legendre-Fenchel 変換の幾何学的意味
- 19 等温等圧過程と Gibbs エネルギー
- 20 ヤコビアン の活用
- 21 エントロピー弾性
- 22 凸解析性による熱力学的不等式
- 23 相平衡と相変化
- 24 熱力学の第三法則
- 25 化学反応と化学平衡: 概論
- 26 電気化学概説

熱力学のあらすじ

1 まえおき

1.1 熱力学とは何か？

「熱力学」という分野は、そもそもは日常的に体験する‘温度’とか‘熱’を科学として理解しようとして始まったが、「熱」についての認識は、結局、熱力学をエネルギーがいろいろと変化する際の現象を統一的に理解する分野として形作ることとなった。

熱力学を物理の分野として確立するために重要だった「熱」についての認識は次の二つだ。一つ目は、Mayer と Joule によるもので (→A.9, 7.13) 熱はエネルギーが移動する形態の一つであるという認識、二つ目は Carnot (→A.8, 8.13, 15.2) と Clausius (→8.1) によって自覚された、エネルギー輸送のモードとして熱は特異なものであり、それが関係してくる熱現象は他の巨視物理の現象とは区別して扱う必要があるという認識だ。

1.2 熱現象とは何か？

「熱」という言葉を出したが「熱」、「熱現象」だとか「熱に関係した」とは一体どういうことなのか。大体の感じしか今のところはわからないだろうから、少しはつきりさせるために代表的な例を挙げよう。われわれは「暖かい」とか「寒い」ということがどういうことか直感的に知っている。また、木と木を擦り合わせると火を起こせることも知っている。このような例に関係した現象が熱現象だ。

あるいはこう言っているかもしれない。「巨視的力学や電磁気学の基礎法則が成立しない巨視的現象が熱現象だ」。たとえば、摩擦があると力学の基本法則は成立しない; 擦れ合っている物体の相対速度は、ついにはゼロになってしまい慣性の法則が成り立たない。特に、力学的エネルギーの保存則が成立しない。

1.3 熱力学は何を基礎にして組み立てられるべきか

日常的には「温度」とか「熱」という言葉をたいして気にせず使っているが、これらの判然とした意味はなんなのか？ 字引によると「温度とは暖かさ冷たさの度合を示す数値」であり「熱は熱いこと、温度が高いこと」という具合だから、堂々巡りを断ち切るには、「熱現象」をわれわれが判然とわかっている物事に基づいて理解するよう努めるしかない。

1.1 に述べたように、われわれは日常的な「われわれのスケール」、つまりわれわ

れの感覚で直接感じられるようなスケール(→1.4)での「熱現象」を理解したい。そうなら、熱力学が基礎にすべき経験事実はこのスケールのものでなくてはならない。さらに、経験科学として熱力学はいかなる特定の形而上学⁴、例えば力学的世界観⁵、からも自由でなくてはならない⁶。

熱力学を組み上げる際に必要な非熱的な物理学(熱を扱わない物理学)としては(主に古典)力学と電磁気学の基本原理を受け入れる。さらに、巨視物理学で伝統的に使用されている論理と数学を使う。熱力学が出来上がる前に古典力学と電磁気学の基礎はすでに出来ていたからだ。初歩的な(あるいは常識的な)化学も必要になるが、そっけないまとめは後で書く(→4.3)。

こういうわけだから、熱力学を理解したいと思うなら基本的な力学と電磁気学は学んでおくべきだ⁷。数学的道具立てとして基礎的な線形代数と多変数の微積分は自由に使う。

1.4 「われわれのスケール」とは何か？

1.3には「われわれのスケール」というものが出てきたが、それは「巨視的スケール」ということで、普通「われわれの五感で直接観察できるスケール」ということだ。

巨視的スケールとは、おおよそ、空間スケールにすればわれわれの大きさの上下 $10^6 \approx 2^{20}$ 倍程度(1 μm ~ 1,000 km)、時間スケールにしても時間スケールにして1時間の上下 10^6 倍程度(1 ミリ秒から人生のスケール ~ 10^9 秒)程度の時空世界の範囲のことだ。そこで観察できる熱現象を精確に記述し体系づける物理をまず目指すのが熱力学だ。

1.5 なんでそんなに人間存在にこだわるのか？

⁴《形而上学》「形而上学」という言葉はいろんな意味で使われるようだが、ここでは先験的な(アプリアリナ、つまり、経験に基づかない)原理を盾にとって世界を理解しようとする、と理解する：“われわれの世界はカクカクしかじかであるべきである。”

もっと簡潔に「形而上学とは経験によらずにわれわれの知識を拡張すること」といえよう [柄谷行人「トランスクリティーク、カントとマルクス」(岩波現代文庫 学術文庫 233 岩波書店 2010) 参照]。

⁵《力学的世界観》力学に支配される粒子の振る舞いを理解すれば世界のすべてが理解できるとする見方。典型例を A.17 に見ることができる。

⁶しかし、1.5 に書いてある経験科学についての考え方もある種の形而上的動機に基づいているのではないか？筆者の見解では「逆らうと生きていく上で酷い目に遭う(この世にいられなくなる)」現実を受け入れることは形而上の問題ではない。これに反論を述べるのは自由だが、反論と矛盾しない行動のコストは(この世にもうしばらくいたければ)無視できない。

⁷相対論や量子力学は、普通言及されないが、非熱的巨視物理に関係する範囲でこれらは無視するわけではない。

1.4 で見たように、この熱力学の解説では「われわれのスケール」にとことん拘る。なぜ人間が前面に出てこなくてはならないのか？ 科学というものは客観的でなくてはならず人間などから独立でなくてはならないのではないか？

いわゆる経験科学は客観的に観察された世界を論理的に整理したものであって、人間から超越したものである、と言われるようだ⁸。そうはいつでもわれわれに生身の人間を離れて世界が経験できるわけがない。われわれの経験がなんであれ、人間は生身を介してそれに参画するのだ。われわれのスケール(→1.4)から離れた現象を直接的に認識できるわけがない。このゆえに、経験科学は不可避免的にわれわれのスケールを尊重せざるを得ない: Je pense et sens, donc Je suis.⁹ このような「素朴な」主張に対して、われわれは各種の進んだ機器—顕微鏡、望遠鏡、等々—を持っているという反論があるかもしれない。しかし、たとえば望遠鏡を覗いて見えた像が現実に世界に実在するものの像であるということは望遠鏡を覗いただけではわからない。それは多くの人に直接目で確かめられるものと望遠鏡の像との対応がつけられる範囲で本物だと確認できるから、そこからの外挿で、直接目で確かめられないものについても装置の与える結果を信用しているのだ。さらに幾何光学的にその器

⁸《人間の関与(というより人間からの独立性)についての Planck の見解》経験観察という「人間的枠組みから出発するがやがてその枠組みを超え」、事實は「ひとたび確立されれば「人間」を離れて客観的実在的なものに転化する」。つまり、人間的枠組みに依存しない客観的認識に一步一步近づき、ということが科学の進歩であると(1908年刊行の「物理学的世界像の統一」で)力説したのは Planck であった、と田中正「物理学的世界像の発展—今日の科学批判によせて」(岩波書店、1988)にある。

もっともに聞こえるが、しかし、科学を支える事実である限り、それは経験的に支持されるものでなくてはならない。経験的支持は人間を離れては可能でなく、人間の経験によって支持されたという事実は未来永劫消えはしない。つまり、Planck が述べた意味の科学の進歩の特徴づけは不適切だ。

ついでながら、事實は「ひとたび確立されれば「人間」を離れて客観的実在的なものに転化する」という言明は「人間によって確立されなければ」事実が客観的実在でないような印象を与える。ポストモダンを思わせてなかなか可笑しい。(例えばソーカル・ブリクモン「知の欺瞞」(岩波現代文庫 学術 261, 岩波書店 2012) 参照)。

科学から除かれなくてはならないのはその人間的要素ではなく、科学が人間の生身を離れて可能であるという幻想である。

⁹Descartes (1596-1650) と Gassendi (1592-1655)

《アリストテレスとデカルトについての注意》。中畑正志「アリストテレスの哲学」岩波新書 1966 (2023) p152 には大体次のようにある。経験を信用するというアリストテレスの認識論はデカルト以来の近代的認識論とは対蹠的である。「デカルトは外的世界と内的世界を峻別し、哲学の原点の確実性を外界とのギャップに架け橋をかけることを放棄することによって確保した*。これに対してアリストテレスではわれわれの知覚活動には外的事象そのものが現れる。懐疑論のつけいる隙がない。

*しかし、カンブシュネル(津崎良典訳)「デカルトはそんなこと言ってない」(晶文社 2021)の2によればデカルトの見解はそんなに極端なものではない; 彼も魂と肉体を結びつけた神によって付与された限りでの感覚機能を「省察」では目指したのだ。

械の原理が理解できることも信用する(ことにする)理由だが、そこにはもちろん人間が操る論理や数学が使われ(→1.6), しかもそこで論証されることは望遠鏡の像が直接見たものと一致することである。つまり、いかに高度の観測といえども、その根底にはわれわれの身体感覚による直接的検知があるという意味で、人間のスケールの現象—巨視的現象—の物理をまず構築することは経験科学としての物理の基本である。

経験科学は、その精神としては、直接見聞きしたことしか信じない、伝聞は信じない、直接的に経験できないものは信じないという、「直接経験の原理」に基づく知的活動である^{10,11}。

¹⁰《健全な直接経験主義》D. L. Everett, *Don't Sleep, There Are Snakes, Life and language in the Amazonian jungle* (Pantheon 2008) [ダニエル・エヴェレット「ピダハン—「言語本能」を超える文化と世界観」(屋代通子訳, みすず 2012)。ただし、以下は拙訳(英語の時制をそのまま日本語に訳すのは誤訳でありうることに注意)] は雄弁に直接経験の原理について語る:

「おい、ダン、イエスはどんな格好してるんだい? おれたちみたいに黒いのかい、それともおまえみたいに白いのかい?」

「うーん、実際に会ったことはないよ。大昔の人だからな。でも、彼が何を言ったかは知ってる。」と私。

「じゃあ、ダン、彼が喋っているのを聞いたことも見たこともないのに、どうして彼の言ったことを知ってるんだい?」

そこで彼らは私にはっきりさせる: 私がこの男を(いかなる比喩的な意味でもなく文字通りに)実際に見たことがなかったならば、その男について私が語るどんな話にも興味はない、おわり。(原文 p266 あたり)

そして原文 p270 以降に:

私は信仰の本質、見えないものを信ずる行為、に真剣な疑問を抱き始めた。聖書やクルアーンのような宗教書は死後の世界、処女懐胎、天使、奇跡など客観に基づかず直覚的に理解できない事柄を信ずるたぐいの信仰を賛美してきた。ピダハンの直接経験を重んじる価値観と証拠の要求のもとではこのようなことすべてが深刻にいかがわしい。

¹¹《本物の経験主義とまがいもの》ただし、「自分の見たことだけを信じる」「自分の頭で考える」ということは「反科学主義」やいわゆる「陰謀論」の温床でもあることに注意。C. D. Ruiz and T. Nilsson *Disinformation and echo chambers: How disinformation circulates on social media through identity-driven controversies*, *J. Public Policy & Marketing* **42** 18 (2022) 参照。これらは疑似経験主義だが、よく呼べば「草の根経験主義」とも言える。その重要な特徴は系統発生的経験(→1.6)の無視あるいは軽視と、経験の吟味の不足である。

アリストテレスが経験の至高の重要性を強調した最初の思想家/科学者だったことをはっきりと認識しよう。われわれが経験する世界はどのようなあり方をしているのか、そしてそれを経験し、学び、知るとはどのようなことなのか、ということについてアリストテレスがどう考えていたか、中畑正志「アリストテレスの哲学」岩波新書 1966 (2023) [この本は筆者がいろいろ日本語や英語で読んだ限りアリストテレスへの(科学者のための)最良の入門書である]の p11 に次のようにある:

「その核心部分を、あらかじめ端的に言い表しておこう。一われわれの経験する世界は多種多様でありながら、それぞれの仕方認識することが可能であり、また人間はそのような世界に応答できる認知能力を備えている。さらにこの世界は、人間の知的な進展に呼応してそのあり方を開示するような知的な深さを持っている。したがって探究を通じてわれわれは世界を知的に理解することへと至ることができる。その探究の全体がアリストテレスの哲学である。」

さらに、p29でアリストテレスの意味する「現象の経験」とは「経験的習熟」のことであることを説明している:

「「経験的習熟」とは「エンペイリアー」というギリシア語の訳語だが、このギリシア語は、empiricalなどの語源なので、通常は「経験」と訳される。たしかにこの言葉は何かを実際に見ることや、みず

1.6 経験には二種類ある

経験科学はその根本にわれわれの身体感覚(と神経系)を介した経験を置く。しかし、経験はわれわれの生まれてこの方の経験だけを意味するものではない。たとえば、視覚を支えている視細胞から脳に至るまでのメカニズムはわれわれが取り巻く世界についての諸感覚の結果が整合するようあらかじめ造られている¹²。われわれは白紙の状態で生まれてくるわけではなく、過去二、三十億年のご先祖さまの経験を通して、進化過程でわれわれの肉体に世界が組み込まれた状態で生まれてくるのだ。たとえば、三半規管にはわれわれのスケールの世界が三次元であることが組み込まれている。経験には、われわれの個体発生の途上でのものと、系統発生の途上でのものの、少なくとも、二つがある。

たとえ、われわれが生きている間に経験できることをすべて集めてもそれで科学になるわけではない。特に物理学では経験事実の集積を貫く論理を見出したいと願う。ここにわれわれの中樞神経系は直接的に関与する。どんな世界でなら論理的能力を持った生き物が進化するかという問題を考えるとき、魚の形が水の流体力学的性質を強く反映しているという事実が意味することは、われわれが論理的能力を持っているのはわれわれが進化してきた世界が論理的で法則的な世界であるということだ¹³。

われわれの直接的経験がわれわれが自然とみなす論理と整合的でない場合もあるかもしれない。そのような場合には数学的論理が優先する。系統発生的に蓄積された経験事実の方が信頼できるはずである¹⁴。擬似経験主義を野放しにしてはならない(註9参照)。

1.7 熱力学はどういう性格の物理学か

われわれのスケールでのできるだけ直接的な経験事実に基づいて、(そもそもは)巨視

からやって見ることを意味するが、さらに、そうした経験を通じて何かに慣れたり、親しんだりするという意味を伴うことが多い。アリストテレスがこの言葉を探究や知の形成過程において使用するとき、それが意味するのも、たんなる出来事や単発的な体験ではなく、ある同じ事柄や類似した事例についてみずから多くの観察や実践を重ねることではじめて身につけられるものであり、とりわけそうして得られる認識の活動ないしは能力である。」

アリストテレスの経験主義は「草の根経験主義」の対極にある。

¹²例えば、慣性の法則は網膜と視覚野をつなぐニューロンに組み込まれている。Johnson et al., Position representations of moving objects align with real-time position in the early visual response *eLife* **12**, e82424 (2023).

¹³ローレンツ「鏡の背面、人間的認識の自然史的考察」(谷口茂訳、思索社 1974).

¹⁴トートロジーと言われるものも十分に安定なこの世界の性質とみなせる。この世には自明でない分析的命題はないのではなからうか。

的熱現象の系統的理解のために構成された数学的論理的に整合した体系が熱力学である。それは「世界は何でできているか」とか「世界の始まりはどうなっているか」というような神話的創作の入る余地のある物理(怪力乱神をも語ろうとする物理)と根本的に異なる物理である¹⁵。熱力学の文化的意義はここにあり、その基礎的性格はきちんとした教科書を必要とする。

1.8 熱力学は何を既知とするか

熱的現象以外の巨視的な現象に関係したすでに出来上がっている物理学の骨組みを拡張することによって巨視的熱現象についての経験事実をも科学として理解できるようにするというのが熱力学構築の基本方針である。ここですでに骨組みが出来上がっている巨視的物理とは力学、電磁気学であるが相対論や量子力学なども巨視的現象に関係する限り除外されない。「骨組み」と言っているものはいわばその基本の基礎部分のことであり、「出来上がっている」とは「骨組み」についてであって、学問として完成しているという意味ではない。積分可能でない古典力学などまだまだやること山積だろうし、熱力学に直接関係する物質系の電磁気学など完成から程遠い、

しかし、物理学だけでは不十分である。実際に存在する系を規定するには、当然ながらその物質的な構成の記述が必須である。したがって化学現象の基本、たとえばモル数の概念などは既知としなくてはならない。さらに組成が一定の系では平衡に達したときの平衡組成は一義的であること(化学平衡の一義性)などを化学的な経験事実として受け入れる。これらは熱力学と無関係に定式化でき測定観測できる量のみで記述できる。

そこで、非熱的巨視物理と非熱的な基礎化学は熱力学を構成する際に、既にその基礎が確立されているものとして既知とする。従来の熱力学の解説ないし構成がこのように知的前提をはっきりさせていることはほとんどなかった。普通の理論物理の分野としての熱力学の解説教授には、数学と異なり物理の授業の常として大量の「常識」を要求するから、驚くことでもない。昔から、熱力学は公理的構成に馴染むと考える人がたくさんいた(いる)のだが、公理的構成を曲がりなりにも目指すとするれば、これは大問題だ。筆者の見解では、以上に述べた物理・化学的前提のないところで熱力学は定式化できない¹⁶。

¹⁵S. Hossenfelder, *Existential Physics—a scientist's guide to life's biggest questions* (Viking, 2022) 参照。

¹⁶しかし、無定義用語として物理・化学概念を導入することで、完全な理論体系ができる、という反論があるかもしれないが、熱力学はこの世の現象についての学問であるから、概念の操作的定義を疎かにできない。それがないと、公理系にはしばしば同値でないモデルが構成できる。そういうわけ

1.9 熱力学の構成の方針

1.8 の冒頭に書いてあるように、既知の非熱的物理・化学を足場に熱力学を構成するというのがわれわれの方針である。

熱力学の骨組みを作ろうとするとき、熱現象が絡んでこないような経験事実に関する物理だけが足場として使えるのだから、熱現象に関係した観測量や概念は、はじめには、物理学の対象としては、理解されているとみなせない。したがって、熱力学を構成するとき熱現象に関する概念の定義や量の測定には熱にまったく関係しない概念や観測量だけを使うことが許される。言い換えると、熱現象が関係しない巨視物理(および基礎的な化学)だけを知っているとして、熱力学は組み立てられなくてはならない。

この結果、「熱」が関与しないようにする装置と「熱」が発生しないような(つまり、非熱的な巨視物理で記述理解できる)過程、の二つが熱力学を構成する際の重要な概念装置になる。前者が「断熱壁」adiabatic wall であり後者が「逆行可能な準静的断熱過程」reversible quasistatic adiabatic process である。

1.10 熱力学に課される二つの制限

たとえ熱力学が完成しても、すべての巨視的系のどんな熱現象でも扱えるようなごく一般的な理論体系を作ろうというような野心的な目論見が実現するわけではない。二つの基本的な制限がある:

- (1) 系のどんな状態でも扱えるわけではない。われわれが巨視的に観察して系にもその環境にもなんの変化もないように見える状態「平衡状態」しか扱えない¹⁷。
- (2) どんな系の平衡状態でも扱えるわけではない。平衡状態にある系を等分したとき、それぞれが持っているエネルギーが元の半分になるような系、加法的な系だけが扱える(→2.14)。

で本講では公理的な行き方をとらない。さらに「定理」などという見出しをつけた擬似数学的な記述も採用しない。もちろん数学の説明に定理は出てくるがそれは数学として意味のあるレベルの議論が説明してあるところのみである。いたずらに数学的形式をまねて厳密でない議論を説明することは避けたい。

¹⁷変化しつつある系の一般的状態を扱うような理論は存在しない。平衡から多少ずれた状態を扱う「非平衡熱力学」というものはあるが大したことはできない。

A 補講: 熱学から熱力学へ

この補講は熱力学確立までの「前史」を概観する¹⁸寄り道なので、読者はこれを無視して本論が始まる第2章に進める。ただ、この補講を読み通した読者はいわゆる化学熱力学というものがいかに貧弱な経験事実の上に立っていたか愕然とするかもしれない。この歴史を引きずるがゆえに、今日でも熱力学の化学への応用には数学的にいろいろ不思議なことがある。

A.1 近代的な熱学以前

A.2にあるように、近代的な熱学はスコットランドで1750年台に始まる。温度には古代から医術と関係して興味を持たれて来たが、熱を仕事に変える器械についての興味はルネサンス期になってさえ大したものではなかった。熱と運動の関係で興味を持たれた例外的場合は火器であったが、それはわれわれが普通に出会う「ゆっくりした運動」と「熱」には密接な関係があるというような考えにはつながらなかった。

熱を担うものとして「火の粒子」のようなものが考えられたくらいだから、化学(あるいはその前身の錬金術)と熱は不可分の関係にあった。化学は物質の多様性を理解しようとするが、その方針は一元論的理解と多元論的理解の両端を揺れ動く。基本物質は一つであり、その運動や相互作用の多様性がものの多様性を生むと考えるのが一元論であり、その逆にそもそもいろんな種類の粒子があるという立場が多元論である。Newton力学の成功は粒子間に作用する力の多様性ですべての物質の多様性を説明する一元論の流れを助長した¹⁹。

しかし、物質の多様性を力の複雑化だけで説明しようとする一元的物質観と力学還元主義の行き詰まりは次第に認識され、化学はBoerhaave²⁰の *Elementa Chemiae* (1732) によって多元的物質論と「火の元素」〈火〉によって総合されることとなった。同時期にNewtonの未刊行の文献が出版され彼がエーテルを昔から構想していたことが知られるようになり、当時の電磁気現象への関心の高まりと相俟って〈火〉(fire)はNewtonのエーテルと重ね合わせて受け入れられるようになった。Linnaeusの「自然の体系」²¹が出され、数学的抽象の力を過小評価するBacon²²の経験論が再評価され、還元主義が反省されるようになったのも同時期、1730-40年、だった。

A.2 近代的な熱学の始まり

化学と熱学の近代化はグラスゴウのBlack²³に始まる。

¹⁸この概観は山本義隆氏の名著「熱学思想の史的展開」1-3 (筑摩書房, 2008-9) に大いに依存している。ただし、Carnotに関する項目 A.6 および A.8 は外れる。

¹⁹Newtonは『プリンキピア』自序(1686年5月8日)に次のように書いている:

「力学的原理にもとづいた同様の推論によってほかの自然現象も導出できればよいと思う; というのも種々の理由から私はそれらすべての現象は物体中の粒子に作用するある種の力に依存していると思うようになっているからである。粒子達は今までには知られていないいくつかの原因により、互いに引きつけ合って規則的な形にまとまるか、あるいは退け合って互いに遠ざかる; このような力が知られていないがために、学者達の自然の探究は今までうまく行っていない; しかし、ここに指定された原理がここに述べられた方法あるいはより真な何か別の方法に光をあてることを私は望む。」

²⁰Herman Boerhaave (1668-1738) https://en.wikipedia.org/wiki/Herman_Boerhaave

²¹*Systema naturae, sive regna tria naturae systematice proposita per classes, ordines, genera, & species* (Leiden: Haak 1735). https://en.wikipedia.org/wiki/Systema_Naturae

²²Francis Bacon (1561-1626) https://en.wikipedia.org/wiki/Francis_Bacon

²³Joseph Black (1728-1799) https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Black.

彼の先生の Cullen²⁴は Boerhaave の見方を「ほとんどすべての質を特定の元素に帰着させる誤り」と批判し、化学現象をより普遍的に理解するための概念枠として、熱エーテルに起因する斥力と各種物質が様々に結合しようとする内在的傾向性を意味する選択的引力(親和力)を採用した。こうして親和力と熱の関係が化学の中心問題となった。

Cullen のもとで学位をとった Black は二つの物体を接したあと変化がなくなったとき、それらは同一の温度を示すということを熱現象に関する普遍的な法則として採用した。これからわかるように温度計の発明は熱学発展のための鍵だった²⁵。

さらに、Black は保存量としての熱という考え方と整合するように熱容量の操作的な定義ができることを示した: 温度の異なる二つの物体を接して熱平衡にもたらしたときのそれぞれの温度変化の絶対値の比が熱容量(の逆比)である²⁶。Black は熱容量を「熱物質」が通常物質と結合するある種の化学的・選択的引力の強さであると考えた。つまり、それは選択的引力と斥力で化学反応を理解しようとする Cullen と Black の化学理論の延長上にあり、後の Cleghorn²⁷や Lavoisier²⁸ の熱を元素とみなす「熱素説」の元となった。

以上の流れは熱力学の一つの源流ではあるが、熱機関のようなものは登場しない。それにはもう一つの源流があったが、それにも熱素が深く絡んでいる。

A.3 Watt 以前の蒸気機関 ヘロン²⁹の「アイオロスの球」‘aeolipile’以来、熱を仕事に変えるという考えは近代に至るまでなかったように見える、熱機関についての近代のアイデアには真空の発見が鍵だった³⁰。マグデブルグの半球 *Magdeburg hemisphere* で示されるように、大気力は圧倒的印象を与えた。Papin (1647-1713)³¹は、ピストンのついたシリンダー内に蒸気を入れ、ついでシリンダー

²⁴William Cullen (1710 -1790) https://en.wikipedia.org/wiki/William_Cullen

²⁵近代的温度計は Galileo から始まるが水銀温度計を発明したのは Fahrenheit(1686-1736)であった。 <https://www.youtube.com/watch?v=vPmZohDmgwo> 参照。 Celsius の寄与については <https://www.youtube.com/watch?v=rjht4oABYCI>。ただし、温度目盛の基準定点(氷点)を0としたのは Newton であった。

《温度についての注意》ここに説明した考え方では、直接観測されるのは温度変化とそれからわかる熱平衡か否かということのみで、熱は直接観測できない。したがって、「温度」こそが熱学の基本量である。しかし、これは熱学を物理の一部として考えず独立な部門としているときの歴史的な見方であることに注意。熱力学では、熱学は巨視物理の一部であり(→1.9)、熱に直接関係した概念や量は理論的にも操作的にも基本的でなく、物理学としてより基本的な概念や量から二次的に導き出されなくてはならないことに注意(→7.10)。

²⁶ C_1, C_2 をそれぞれの熱容量として、 $C_1\Delta T_1 + C_2\Delta T_2 = 0$ から $C_1/C_2 = |\Delta T_2/\Delta T_1|$ 。

²⁷William Cleghorn (1751-1783) <https://www.uh.edu/engines/epi1956.htm>

²⁸Antoine Lavoisier (1743-1794) https://en.wikipedia.org/wiki/Antoine_Lavoisier

²⁹Hero of Alexandria (ca. 10-70 CE) https://en.wikipedia.org/wiki/Hero_of_Alexandria.

³⁰《真空の発見の重要性》山本が強調するように、気体についての近代の物理の最大の発見は Torricelli (1608-1647), Pascal (1623-1662), および von Guericke (1602-1686) による大気圧と真空の発見であった。これは近代を中世から画する驚くべき発見であり、これを超える新しい世界の見方は太陽中心説だけだった。Galileo でさえ水を 10m 以上吸い上げられない事実を重力と空気が真空を嫌う性質との競合で説明していたのだ。

大気圧の劇的実証は von Guericke によって 1654 年にレーゲンスブルグで行われた、いわゆるマグデブルグの半球として知られている実験である。馬を使って半球を引き離す再現実験を次のビデオで見ることができる: <https://www.youtube.com/watch?v=IIQC8iEnCIY>。

³¹Denis Papin (1647-1713), https://en.wikipedia.org/wiki/Denis_Papin.

を冷やしてできる真空を使って大気圧に仕事をさせるという装置を構想した (1690 年).

ほぼ同時代の Savery³²は 1698 年に実用になる揚水ポンプの特許を取った³³. イギリスでは鉱山 (炭鉱) の湧水問題を解決するという実用的に大きな動機があった. Savery と同郷デヴォン出身の Newcomen³⁴ は 1710 年までには Papin と同様の原理の大気圧機関を完成させた^{35,36}

A.4 Watt と彼の蒸気機関

ここで Watt³⁷が登場する. 彼はグラスゴー大学の中に仕事場を構え Black (→A.2) ら錚々たる教授たちと親しく交わる実験測量器具製作者であった. 彼は知的な家系の出身で, 優秀な友人たちと親しくなるだけの知的資質と人柄の良さが彼の資本であった³⁸.

彼は 1763-4 年の冬グラスゴー大学所蔵の Newcomen エンジンの模型 (図 A.1 左) の修繕を依頼された.

図 A.1 Watt が修繕した Newcomen 機関の模型の実物. 'In 1764, James Watt. In working to repair this Model, belonging to the Natural Philosophy Class in the University of Glasgow, made the discovery of a separate Condenser, which has identified his name to with that of the STEAM ENGINE.' と右下の説明板に書いてある.

右: Watt によって改良された大気圧機関: 赤で囲ってあるところが分離凝縮器.

このモデルの運転には多量の燃料を必要とした. 蒸気を入れるときはシリンダーは熱くなくてはならないが, 真空を作るには冷えていなくてはならない. 要するに, 同じシリンダーを高温に保つときと低温にしたいときが交互するため, その温度を変えるのに大量の熱を浪費している. シリンダーそのものは熱いままに保ち, 中の蒸気を別の冷却装置に導いて冷やせばよいことに Watt は気がついた (図 A.1 右).

分離冷却器以後の原理的進化は 1782 年の特許からで, 画期的なのは「膨張原理」expansion principle である. ピストンを押し下げた後の蒸気も低温の凝縮機に勢いよく入っていくことから, Watt は「こ

³²Thomas Savery (ca. 1650-1715) https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Savery. https://www.gracesguide.co.uk/Thomas_Savery

³³彼のポンプの原理の説明は <https://www.youtube.com/watch?v=0vK80s2WEno>. これでわかるように, 蒸気で水を押しあげているので大気に仕事をさせるだけではない. 実際に鉱山に設置されたものがどう作動するかは <https://www.youtube.com/watch?v=Dt5VvrEIj8w> (1分10秒あたりから) でわかる. 原理的には蒸気圧を上げればどんなに深くからでも水を汲み上げられたとはいえ, 当時の工作精度ではもれが多く, さらに高圧蒸気はいつもボイラーの爆発の危険を伴っていたから事実上大気圧に仕事をさせることになった.

³⁴Thomas Newcomen (1664-1729), https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Newcomen, https://www.gracesguide.co.uk/Thomas_Newcomen.

³⁵Newcomen とその機関, それとの中の Watt の機関の説明が <https://www.youtube.com/watch?v=QltRwiu4U2Q> にある. メカニズムだけなら <https://www.youtube.com/watch?v=9GqVQPMctY4> がよい. 実際の復元された機関のビデオは <https://www.youtube.com/watch?v=4DZxwGoN15Q>; さらにもとの姿に忠実なのは <https://www.youtube.com/watch?v=HC6LUWSBXjk>.

³⁶同時代の注意すべき事件: プリテン島での最後の合法的な魔女の処刑はスコットランドで 1727 年のことだった (https://en.wikipedia.org/wiki/Janet_Horne を見よ).

³⁷James Watt (1736-1819), https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt, https://www.gracesguide.co.uk/James_Watt.

³⁸彼と友人や共同事業者との人間関係は常に気持ちの良いものであり長続した [https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt].

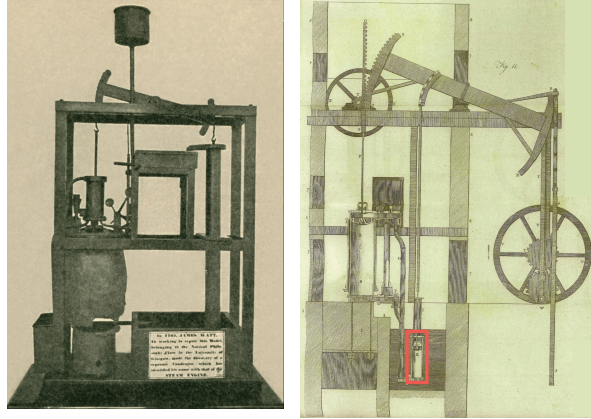


Figure A.1: Watt が修繕した Newcomen 機関の模型実物; 右: Watt が改良した形の大気圧機関, 赤で囲まれたところが分離凝縮器 [Fig. of https://en.wikipedia.org/wiki/Watt_steam_engine]

これは蒸気にまだ残っている仕事をする能力を無駄に捨てていることだ' と考え、ピストンがシリンダー全長にわたって動き終わる前に蒸気の導入をとめ、あとは蒸気が仕事をしながら勢いが衰え冷えて行くようにすることで、同じ燃料で 2.5 倍くらい仕事ができることとなった。のちに Carnot は、Watt が次第に減少していく圧力のもとで蒸気を使用した最初の人だと膨張原理の意義を高く評価した。

この原理の結果、蒸気の温度を上げれば上げるほど強力なエンジンができることとなった。高圧エンジンを実用化したのは Woolf³⁹であった (1814 年)。それは強力なだけでなく燃費も良かった。

A.5 蒸気機関の応用は理論のはるか先をゆく⁴⁰

熱力学ができる以前における歴史的に注目すべき事実は蒸気機関の交通機関への大々的な応用であろう。Trevithick⁴¹の蒸気機関車 'Puffing Devil' は 1804 年であり、Stephenson⁴²の Stockton-Darlington 間の鉄道開通は 1825 年である⁴³。1830 年 9 月 15 日、Manchester-Liverpool 鉄道開通の日に、11 歳

³⁹Arthur Woolf (1766-1837) https://www.gracesguide.co.uk/Arthur_Woolf. 彼も Devon の隣の Cornwall 生まれ。

⁴⁰産業革命の経済的基盤は植民地主義と奴隷制であったことを忘れてはならない [Eric Williams, *Capitalism and Slavery* (The University of North Carolina, 1944; 3rd Edition 2021) を見よ]. グラスゴー大学は HP にはかつて次のような言明があった (今は見られない):

Watt の科学的工業的偉業は正当に賞賛されている。しかし、彼の家族が奴隷労働によって生産された商品 (Antigua などのカリブ海の島々からの砂糖、ラム酒や綿花) の取引で儲けていたのも本当であり、時には奴隷の売買に関与してもいたのである。たとえば、1762 年 3 月 Watt の兄弟の John は、奴隷にされていたと考えられる少年をカリブ地域からグラスゴーに配送するように手配していた。

後年、奴隷所有者であるカリブ地域の事業化のための機械を製作しても儲けていたことに疑いもない。他方、1791 年のハイチ革命の間 Saint Domingo (現ハイチ) の植民地向けにフランス企業から発注された蒸気機関をキャンセルしたことが記録されている。...

⁴¹Ricard Trevithick (1771-1833), https://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Trevithick, https://www.gracesguide.co.uk/Francis_Trevithick.

⁴²George Stephenson (1781-1848), https://en.wikipedia.org/wiki/George_Stephenson, https://www.gracesguide.co.uk/George_Stephenson.

⁴³ガラス製の Stephenson の蒸気機関は <https://www.youtube.com/watch?v=73txXT21aZU>, 機関車ロケット号のレプリカは https://www.youtube.com/watch?v=yNnOLC_9imY, それにブレーキがついてない理由の説明が <https://www.youtube.com/watch?v=3woUopc1ZS4> にある。ロケット号

の Joule (→A.9) は兄さんと一緒に Manchester 郊外に汽車を見に行っている。熱力学など影も形もない⁴⁴。

船舶への応用はエンジンの小型化が必要なかったのでさらに昔からあった。Robert Fulton⁴⁵ は 1807 年に Watt のエンジンを積んだ船で New York と Albany 240 km を 32 時間で連絡した。

これより少し後ではあるが、Turner の 1839 年の絵、蒸気機関で動くタグボートに引かれて解体場に向かうトラファルガーの海戦で勇名を馳せた戦艦 (帆船) を描く “The fighting Temeraire tugged to her last berth to be broken up, 1838” は時代を象徴する絵である⁴⁶。

A.6 Carnot 父子

イギリスで蒸気機関が大改良されたのは Napoleon 戦争の真っ最中であつたので、その情報はフランスには伝わらなかった、しかし、1815 年に Napoleon 戦争が終わり、フランスは英国における蒸気機関の発展、特に高压機関 (→A.4) に驚くこととなった。フランスでは石炭資源が潤沢でないのでイギリスよりもはるかに燃費節約に力点が置かれ、1815 年に早くも Woolf 機関 (→A.4) がフランスで建設されている。しかし、なぜ高压機関の燃費がいいのかは理解されていなかった。この問題を解くのが Carnot なのだが、彼の仕事は彼の父 Lazare Carnot⁴⁷ の仕事の強い影響下にあり、また、熱素説 (→A.2) がその発想には必須であつた。

石炭資源がイギリスのように潤沢でない大陸においては、その平坦でない地形を利用した水力利用が発展した。父 Canot は水流を使った機械で最大効率を実現するにはどうするのがよいかという

までの歴史は <https://www.youtube.com/watch?v=w0GYZC-IJPQ>。

⁴⁴これも注目すべき事実であるが、Clapeyron は Paris と Saint-Germain の間の初めての鉄道の建設を監督している; 1835 年に Paris-St. Germain 間の鉄道が認可され、Clapeyron と Lamé (彼はすぐ後で École Polytechnique の物理のポストを得て去った) は監督指導を任された [Milton Kerker, “Sadi Carnot and the Steam Engine Engineers,” *Isis* **51**, 257 (1960) footnote 15 による]。Kerker によると、“(Clapeyron は) 蒸気機関車の設計製作が専門であつた。1836 に彼は Saint-Germain 線にある特に長い勾配を登れる蒸気機関車を発注するためにイギリスに行った。有名な Robert Stephenson がその困難ゆえに注文を断つたので、その機関車は Sharp and Roberts の製作所で Clapeyron の設計で建造された。彼は鉄橋の設計などにも関与しこの地域に重要な貢献をした。”

⁴⁵Robert Fulton (1765-1815), https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Fulton; Robert Fulton’s biography: <https://www.youtube.com/watch?v=2w6x5QdswYE>。

⁴⁶National Gallery の展示場での解説ビデオがある: <https://www.youtube.com/watch?v=80-fna8HrWw&list=WL&index=3>。C. Scallen, *Museum Masterpieces: The National Gallery, London* (Great Courses) “Lecture 22 British and French Masters c. 1785-1860” にこの傑作についてのいい解説がある。

ついでながら、ここに出てきた Turner や Monet の画風には産業革命による大気汚染が強く影響しているという論文がある: A. L. Albright and P. Huybers, Paintings by Turner and Monet depict trends in 19th century air pollution, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **120**, e2219118120 (2023)。この論文には批判とそれへの返事もある: M. F. Marmor, Most paintings by Turner and Monet show stylistic evolution, not changes in pollution, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **120**, e2302177120 (2023); Reply to Marmor: Multiple perspectives for appreciating the meaning and beauty of Turner and Monet paintings *Proc. Nat. Acad. Sci.* **120**, e2303372120 (2023)。

⁴⁷Lazare Nicolas Marguerite, Count Carnot (1753-1823) https://en.wikipedia.org/wiki/Lazare_Carnot。

研究の集大成をした一人であった⁴⁸。

彼の「機械一般についての論考」(1782年)⁴⁹には、水力機械で最大効率を得る条件として(1) 衝撃なし、(2) 最終流速がゼロ、の二点が挙げられている。(2)は水流の運動エネルギーを使い切るということであり、(1)は水流から水車の羽根への衝撃がない、つまり、水流の運動の失われ方が「準静的」だ(水の流速と羽根の速度がほとんど一致している)ということである。この二条件を満たせば水力機械の実際の形式はほとんど問題にならずに常に最大効率を達成するであろう、という「普遍性」の主張もされている。「熱から運動を得るのではない機関については完全な理論がある」とCarnotが書くとき、それは彼の父の理論が念頭にあると考えられる。

Carnot⁵⁰は1821年に父Carnotをマゲデブルグに訪れたが、父はそれまでにマゲデブルグに設置された蒸気機関に大いに興味を持っていたので、蒸気機関の問題を彼らが議論したことはほぼ確実であろう。パリに帰ったCarnotは1822-3年にのちに有名になった論文を書き上げるのである。

A.7 Carnotの基礎的考察

Carnotは次のように述べる: これまでに確立された諸原理に従うならば、熱の動力を落下する水の動力に擬することができる。そして、熱素説を使って熱機関を次の二つの前提のもとで考える。⁵¹

(1) 温度差⁵²の存在するところどこでも動力の産出が可能である。

「蒸気機関による動力の産出は、実際に熱素が消費されるからではなく、熱い物体から冷たい物体への熱素の移動」によるのである。

(2) 動力発生の実条件は作業物質が変形(膨張)によって抵抗を押し退けることができることである。これがWattの膨張原理である。

(1)は高低差のあるときの水流と温度差のあるときの熱素の流れの対応そのものであり、(2)は水が羽根を押すことと熱による体積膨張がピストンを押すことの対応である。

ここでCarnotは父の最大効率機関の議論(→A.6)を次のように焼き直した: 最大効率の実現は準静的過程で機関を作動させなくてはならないことがわかるので、熱のやりとりは同じ温度の物体の間でのみ許され、また外部との圧力差も無限小であることが要求される⁵³。さらにこれから、最大仕事の得られる理想機関は、得られた仕事と同量の仕事を加えることで過程を逆行させようという意味で可逆であることがわかる。

A.8 Carnotの定理

CarnotはA.7の基礎的考察に基づいて温度 θ_H の高温熱源(炉)と温度 θ_L の低温熱源(冷却器)の間で作動する効率最大の熱機関をサイクルとして考えた。上の議論A.7によると、その構成からしてCarnotサイクルを実行するエンジン(Carnotエンジン)よりも効率のよいエンジンは考えられないが、

⁴⁸例えば、Borda-Carnot equation https://en.wikipedia.org/wiki/Borda-Carnot_equation

⁴⁹*On machines in general* (1782). Its English translation is published in *Phil. Mag.* in several parts: <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015035394322&view=plaintext&seq=314> (LIX).

⁵⁰Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)

⁵¹Carnotの発想に熱素説が(使われていることは誰でも知っているものの)核心的カギであったことを認識している人は極めて少ないと思われるが、広重徹訳・解説「カルノー・熱機関の研究」(みすず書房、1973)の訳注(2)は熱素説がカギであったと受け取れる記述の筆者が見た唯一の例である。

⁵²いうまでもなくここでいう‘温度’とはBlack以来の熱理論における経験温度である。

⁵³「無限小概念」をさも当然のように使用するところにフランスにおける解析学の普及の効果を見ることができよう。

それはある特別の作業物質を使ったときだけではないか、という反論がありうる。どんなに頑張っても同じ量の熱素を高熱源から得るエンジンの最高効率 (つまり図 A.2 中の W/Q の最大値) は作業物質によらず高温源及び低温源の温度だけで決まることを、Carnot は最大効率機関の可逆性を使って、一台の機関を熱素を汲み上げるポンプとして使うことで証明した。それは図 A.2 にある通りで、何も無いところから仕事を生み出すという「機械学と健全な物理学の法則とまったく矛盾する」ことが起こるから、 $W > w$ ということはある得ないのだ^{54,55}。

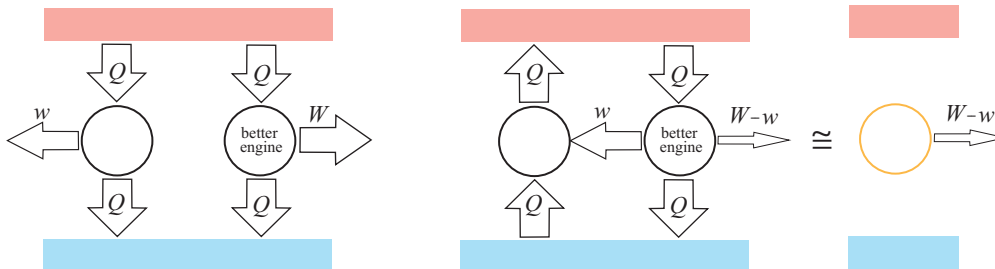


Figure A.2: Carnot エンジンの効率を超えるエンジンは不可能である。

Fig. A.2 左: 2 台のエンジンがあり、左のが今まで論じてきた最大効率機関。その右はもっと効率の良い機関で同じ熱素 Q の流れで $W > w$ の仕事ができるとする。

中央: 左の機関は可逆なので右の機関から得られる仕事の一部を使って熱素ポンプとして使う。その結果は

右: なんの熱素の供給もなしに (断熱条件下で) 仕事 $W - w > 0$ を生み出す永久機関 *perpetuum mobile* と等価になる。

A.9 Mayer と Joule: エネルギーの保存

Mayer⁵⁶ は船医としてジャワに航海する間に熱現象に深い興味を持ち「この世界のすべての現象は物体やそれらの相互作用の変化に基づくが、そのような変化は原因なしでは生じえないと仮定する。この原因を〈力〉(Kraft) と呼ぶ。その量は不変であり、その質のみが変化すると仮定する。」という着想を得た。〈力〉は保存するという要請と、二体非弾性衝突で運動が消滅するという事実から、「運動と熱は単一の〈力〉に帰することのできる現象であり、決まった法則にしたがって互いに移行し合う。」という思想を抱き (1841 年)、実際に (今の言葉で言えば) 熱量と仕事のエネルギーの換算係数 (熱の仕事当量) を Mayer サイクル (→14.8) を考察して初めて与えた。

これと独立に⁵⁷, Joule⁵⁸ は上記の換算係数が一定の値になること、いわゆる熱の仕事当量 *work*

⁵⁴ これからわかるようにエネルギー保存則を前提にした議論であることがわかる。つまり、熱素説 + エネルギー保存則 ⇒ Carnot の定理なのである。Mayer や Joule の仕事 (→A.9) のかなり前だったことに注意。

⁵⁵ Carnot は熱素に基づく Laplace らの解析的熱学に基づいて最大効率を熱源の温度の普遍関数として計算し、高圧機関 = 高温機関が効率が良い理由を説明したが、ここではそこまで述べない。

⁵⁶ Julius Robert von Mayer (1814-1878), https://en.wikipedia.org/wiki/Julius_von_Mayer.

⁵⁷ 重要な註 Joule はそのすぐ前に Joule の法則 $Q = RI^2$ を発見している。さらに電動機を蒸気機関に置き換えるための効率の比較研究をやっている。その際、電気は電池から得られ、Faraday の法則 (→26.3) を利用して消費される亜鉛の量で電流を定量している。つまり、電気化学が本質的な意味で使われている。最初の熱の仕事当量の決定は電磁的に生成した電流の熱作用の測定によるものであった。

⁵⁸ James Prescott Joule (1818-1889), https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule.

equivalent of heat) をさまざまな現象を使って実証した。こうして、熱エネルギーはエネルギーの一形態であって、正しく換算すれば力学エネルギーとの総和がすべての現象で保存すること (エネルギー保存則) が確立されることとなった。

しかし、それがすぐに広く一般に受け入れられたわけではなく紆余曲折があった。概念的に最大の障碍は Carnot の定理 (→A.8) であった。それは熱と仕事が等価でないことを意味すると受け取られていたからである。例えば、Thomson は Joule の発表を聞いてその意義を認めたが Carnot の定理との「矛盾」に悩まされ、さらなる経験事実が必要であると考えた。

A.10 Clausius はどう考えたか

Mayer や Joule が示したように (→A.9), 仕事の消費によって熱が発生するとすれば, 熱量は保存量でないのだから, 仕事の発生の際には熱が消費されていると考えるのが自然かつ論理的である, と Clausius⁵⁹は考えた⁶⁰。そこで, 熱と仕事の総和が保存されるという「第一法則」とは別に, Clausius は次の原理を置く⁶¹:

原理 熱によって仕事が生成されるすべての場合に, 生成された仕事に比例した熱量が消費され, 逆に, ある量の仕事の消費によって, それと同じ量の熱が生成される。

この定式化では, 仕事と熱の等価性は仕事は熱から生成される場合にだけ成立していることに注意。

A.7(1) にあったように, Carnot のそもそもの発想では保存される熱素が熱の高温源から低温源へと移動することで仕事が発生するのだから熱量は保存されるが, それは上の原理に抵触する。そこで, 上の原理にしたがって, 熱の一部のみが仕事に変わるとする。得られる仕事の量が可逆機関によるものよりも大きい, より優秀な熱機関が存在すると仮定して, Carnot の定理の証明 (A.8 中の → 図 A.2) に倣うと, 低温源から高温源へと熱が流れて, 他には何も起こらないこととなると Clausius は結論する (図 A.3 にある通り)。そういうことは実際には生じないので, Carnot の前提のうち, 最初の本質的に重要な部分「熱が高温源から低温源へ移動するときのみ仕事が生じられる」のみを保持し, さらに「低温源から高温源へと熱が流れて, 他には何も起こらない」ということがないことを要請すれば, Carnot の定理は理論的に正当化される。

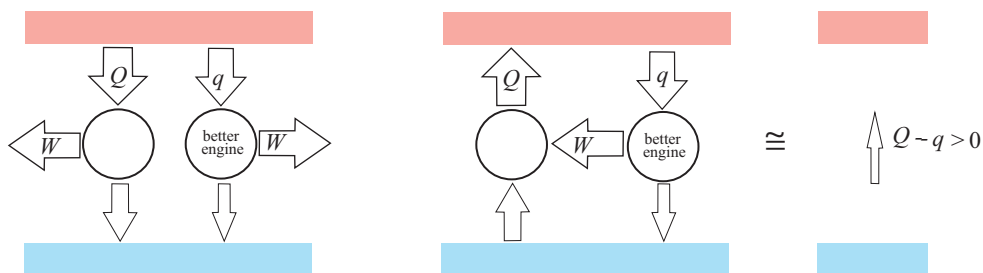


Figure A.3: 低温源から高温源へと熱が流れていいなら, Carnot の定理は成立しない。

図 A.3 左: 左側にある何も書いてない丸で示されているのが可逆エンジン。仕事 W を供給すればそれは熱ポンプとして使える。右側にあるのは, 仮想的なさらに効率の良いエンジン (「より良いエンジン」) である。同量の仕事 W を生み出すのに Q よりも少ない熱 $q (< Q)$ を高温源から受け取れば

Joule.

⁵⁹R. Clausius (1822-1888) https://en.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius.

⁶⁰R. Clausius, Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen, Annalen der Physik **155** 368 (1850).

⁶¹<https://archive.org/details/ueberdiebewegen00claugoog/page/n11/mode/2up> p7

いい。

中: 「より良いエンジン」があるとしてそれを使って可逆エンジンを逆回しして熱ポンプにする。そうすると高温源には $Q - q > 0$ の熱が与えられることになる。ここで仕事はこの系の内部で使いまわされているので取り出されることはない。そうすると、原理 1 が仕事と熱の総和の保存を意味するから、 $Q - q$ だけの熱が低温源から取り出されたことになる。つまり、まとめると

右: 低い温度の系から高い温度の系に熱が輸送され、他には何も生じない、ということが帰結する。これは温度差というもの自然に消滅する方にしか変化しないという熱輸送についての一般的経験に反する。

こうして Clausius の 1850 年の論文によって熱力学の基礎が出来上がった⁶²。

A.11 Clausius による第二法則の「当量」による解釈

1854 年の論文で Clausius は自発的に生じない変換は自然に生じる変換で「補償」されなくては起こらない、と第二法則を解釈した:

熱から仕事を生み出す自発的には生じない変換は高温物体から低温物体への熱の移動という自発的過程で補償されなくては起こらない。

つまり、エネルギーの変換には自発的に可能なものとそうでないものがあり、自発的でないものは自発的なものに補償されない限り生じることはない。可逆変化とは、この両者が均衡している変化のことである。

次の二つの自発過程を考える:

A: W の仕事を温度 θ の熱に変える過程。

B: 温度 θ の熱 Q を温度 θ' ($< \theta$) の熱 Q に変える過程。

⁶²《Thomson は原理に寄与していない》。E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (Fifth, revised edition, North Holland 1967) p17 には次のようにある: The second law was foreshadowed by the work of Carnot (1824). The first and the second laws were co-ordinated by Clausius (1850) and by Kelvin (1851).”と書いて、Clausius Ann Phys Lpz 1850 **79** 368, 500 および Thomson, Trans Roy Soc Edinb 1853 **20** 261 を引用する。Thomson は Clausius が先であることを彼のこれより前 1851 年の ‘On the dynamical theory of heat’ の原稿では (素直には言いかねるが) 認めている [(山本の前掲書 III の p086 は次の本を引用) C. Smith and M. N. Wise, *Energy & Empire, a biographical study of Lord Kelvin* (Cambridge UP, 1989). その p324 に引用してある原文をここではコピーしておく]:

The same conclusion has been arrived at by Clausius, to whom the merit of having first enunciated and demonstrated it is due. It is with no wish to claim priority that the author of the present paper states that *more than a year ago* he had gone through all the fundamental investigations depending on it which are at present laid before the Royal Society, at that time considering the conclusion as highly probable even should Carnot’s hypothesis be replaced by the contrary axiom of the dynamical theory; and that more recently succeeded in convincing himself demonstrative of its truth, without any knowledge of its having been either enunciated or demonstrated previously, except by Carnot. [footnote 16: William Thomson, Early draft of the ‘Dynamical theory of heat’, PA132, p. 10. Our emphasis. ...]

同書の p327 には次のようにある: “In whatever way one judges Thomson’s independence from Clausius, his interaction with Rankine during 1850 was crucial.” そして同書 p325 には次のようにある: “Rankine’s response to Clausius’s first paper on the motive power of heat (published earlier that year in Poggenorff’s *Annalen*) reinforced Thomson’s awareness of the need for new ‘proof’ of Carnot’s criterion....”。

これらの逆の過程をそれぞれ A^{-1} , B^{-1} と記すことにする。

実際に生じる現象では A^{-1} は B によって補償され(熱機関), B^{-1} は A によって補償されている(熱ポンプ)。互いに置き換えることのできる変換は等価な変換と見なし, この等価性を定量的に表現するために「変換の当量」と呼ばれる, 関与するエネルギー量に比例し, (過程の連結に関して) 加法的な量を導入しよう。自発的に生じる変換の当量が正であり, 可逆サイクルでは和がゼロになるようにする:

A の当量: $Wf(\theta)$,

B の当量: $QF(\theta, \theta')$; $\theta > \theta'$ ならば $F(\theta, \theta') > 0$.

これらの逆過程の当量は: A^{-1} については当量は $-Wf(\theta)$, B^{-1} については $QF(\theta', \theta)$ と書くべきだが, 加法性から次のことが要求される: $QF(\theta, \theta') + QF(\theta', \theta) = 0$ つまり,

$$F(\theta, \theta') = -F(\theta', \theta). \quad (\text{A.1})$$

A.12 Carnot の可逆機関の Clausius の当量による解釈

Carnot の可逆機関は次のように解釈できる (図 A.4):

順方向: 温度 θ_H の熱 $Q_H - Q_L$ が仕事 W に変換され, これが温度 θ_H の熱 Q_L の温度 θ_L の熱 Q_L への自然な変換によって補償される。

逆方向: 仕事 W が温度 θ_L の熱 $Q_H - Q_L$ へ自然に変換され, これが温度 θ_L の熱 Q_H の温度 θ_H の熱 Q_H への変換を補償する。

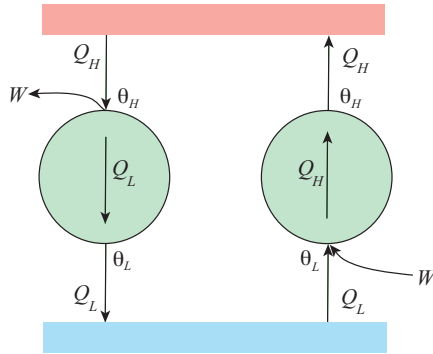


Figure A.4: 当量補償のアイデアで解釈する Carnot の可逆機関: 左が順方向 (熱機関), 右が逆方向 (熱ポンプ)。

可逆機関であるから, 当量の総和はゼロである: 順方向については

$$-Wf(\theta_H) + Q_L F(\theta_H, \theta_L) = 0. \quad (\text{A.2})$$

逆過程については,

$$Wf(\theta_L) + Q_H F(\theta_L, \theta_H) = 0. \quad (\text{A.3})$$

この二式を足して (A.1) を使うと

$$W[f(\theta_L) - f(\theta_H)] + [Q_L - Q_H]F(\theta_H, \theta_L) = 0 \quad (\text{A.4})$$

だが, 第一法則から $W = Q_H - Q_L$ なので

$$f(\theta_L) - f(\theta_H) = F(\theta_H, \theta_L) > 0. \quad (\text{A.5})$$

したがって、 $f(\theta)$ は単調減少関数である。そこで Clausius は θ の単調増大関数 $T(\theta)$ ⁶³ を次のように導入する

$$T(\theta) = 1/f(\theta). \quad (\text{A.6})$$

そこで当量の表現をまとめると、

- (1) 仕事から温度 T の熱 Q が発生する過程の当量は Q/T である。
- (2) 温度 T_H から T_L へ熱 Q が移動する過程の当量は $Q/T_L - Q/T_H$ である。

したがって、(1) は温度 $T_H = \infty$ から $T_L = T$ へ熱 Q が移動する過程の当量 Q/T に一致する。そこで Clausius は仕事は温度無限大の熱と等価であると結論した。

さらに、(2) は温度 T_H の熱源が Q の熱を放出する過程の当量 $-Q/T_H$ と温度 T_L の熱源が Q の熱を吸収する過程の当量 Q/T_L の和と考えることができる。そこで熱源が熱を放出することを負の熱の吸収と代数的に考えれば、結局、温度 T の熱源が熱 Q を吸収する過程の当量を代数的に Q/T と書いてよいことになる。

ここで T は系の温度ではなく熱源の温度であることに注意。さらに、 Q の符号は熱源から見てすることに注意。つまり、熱源が熱を放出することが $Q < 0$ になっている。[この歴史的符号の選択は熱力学を展開するときの符号の約束 (→7.1) と反対であることに注意。]

A.13 エントロピー寸前

Q_i の熱が温度 T_i の熱源に吸収されるような過程ではその過程全体での当量は

$$N = \sum \frac{Q_i}{T_i}, \quad (\text{A.7})$$

あるいは、たくさん熱源があって微分的な表現が使えるときは

$$N = \oint \frac{dQ}{T} \quad (\text{A.8})$$

と表現できる。

ここでサイクルになっている過程を考えよう。つまり、系は元の状態に戻る。この時 $N < 0$ であったとしよう。当量が負ということは一つの過程としては自発的には起こらないから、このようなサイクルは実現しない。 $N > 0$ でしかもサイクルが可逆なら逆行させることで $N < 0$ とできるので、可逆サイクルについては $N = 0$ しかあり得ない。

(A.8) を見ると、これは dQ/T を積分したものが可逆過程では保存されるということを意味する。これは(符号の約束をのぞいて) ‘エントロピー’ に一致する。しかし、Clausius が正式に ‘エントロピー’ (→14.5) という熱力学の中心的な量を導入するのは 10 年先の 1864 年である。まだまだ紆余曲折があった。

A.14 Clausius の紆余曲折

ここまで A.13 に見たように当量と補償 (→A.11) の考えで Clausius はエントロピー寸前にまで至った。しかし、変換の等価性の原理が広く一般的に適用できず当量が計算できない過程がある。例えば、Clausius は断熱自由膨張 (→17.12) を考える。気体は外に仕事をしないし、外部との熱のやりとりもないが、この過程は非可逆なので、変化の後には補償されずに残った正の当量があるはずである。では、この当量はいくらか? これは「熱 \longleftrightarrow 外部仕事」や「高温の熱 \longleftrightarrow 低温の熱」という変換を考

⁶³これはここまでの論理ではまだ経験温度であるが、絶対温度と一致するものである (→11.5)。

えているだけでは求められない。

そこで、Clausius は内部エネルギーを並進運動エネルギーの部分「実在熱」とそれ以外にわけ、後者への仕事が内部仕事であると考え次の二つの変換「熱 \longleftrightarrow 実在熱」「熱 \longleftrightarrow 内部仕事」を考える。 $dQ = dH + dQ'$ と書くとき、 dH が実在熱、 dQ' が「それ以外」つまり内部仕事である。Clausius はこれから

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + dZ. \quad (\text{A.9})$$

と書いて、内部仕事 = 体積増加と解釈してそれに当量 Z を割り振って、〈離散〉(Disgregation) と命名した(1862年)⁶⁴。ここで〈離散〉というのは、分子などが広がっていくことからくる「不可逆の程度」を測る量と考えてのことであろう。Clausius はこれは V のみに依存すると考えた⁶⁵。そうすると dZ も完全になる。そこで Clausius は(今風の言い方にすると)「二つの完全微分形式の和として $dS = dQ/T$ は完全である。」と結論した。そして、 S を「エントロピー」と名付けた。つまり、エントロピーは熱拡散と物拡散の和である。ただし、Clausius は1876年のリプリントでは〈離散〉についての言及はすべて削除したと言われている(30VI)が、彼の紆余曲折(あるいは七転八倒)は無駄でなく、熱化学が〈離散〉に接木されることとなった(→A.15)。

A.15 Horstmann と化学熱力学の始まり⁶⁶

1866年にETHでClausiusの熱力学を聴講していたHorstmann⁶⁷は、1873年になって、エントロピーの「離散部分」 Z に(A.10)の理想気体の場合の式(つまり $dZ = (P/T)dV$)が使えるとして物質Aの「離散」を

$$Z_A = Z_A^0 - R \log(P_A/P_0). \quad (\text{A.11})$$

と計算した。彼は反応 $A \longleftrightarrow B$ を考えた。反応進行度が ξ の時(→25.8),

$$\Delta Z(\xi) = (Z_B - Z_A)\xi. \quad (\text{A.12})$$

反応熱が Q (単位反応進行あたり)ならば、エントロピー変化は

$$\Delta S = \frac{Q\xi}{T} + \Delta Z(\xi) \quad (\text{A.13})$$

とかける。これに平衡条件としてエントロピー最大の原理を適用すると

$$Q/T + \frac{dZ}{d\xi} = Q/T + (Z_B - Z_A) = Q/T + \Delta Z^0 + R(\log(P_A/P_0) - \log(P_B/P_0)) = 0. \quad (\text{A.14})$$

⁶⁴Disgregation の定訳はないようである。山本は分散と訳す。これはいい訳だが、残念なことに、すでに別の意味で使われている。Aggregate の反対として分離と拡散を合わせることにして、離散という訳を付けておく。

⁶⁵今の記法では (E を内部エネルギー、 P を圧力、 V を体積とする)

$$dZ = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (\text{A.10})$$

⁶⁶山本3の第31章および井上隆義「A. Horstmann による解離平衡の形成過程—19世紀後半における化学熱力学成立の端緒—」科学史研究II, 26, 1 (1987)。

⁶⁷August Friedrich Horstmann (1842-1929) https://en.wikipedia.org/wiki/August_Friedrich_Horstmann.

となる。これから

$$\log(P_A/P_B) = -Q/T - \Delta Z^0. \quad (\text{A.15})$$

つまり、

$$\frac{P_A}{P_B} = C e^{-Q/T}. \quad (\text{A.16})$$

この圧力比の温度依存性はことごとく検証され、「経験と一致することが見出された」。この Horstmann の仕事はエントロピーの化学への応用可能性をしめすものとみなされた。

Horstmann の論文に影響を受けて熱力学の化学へのさらなる適用を追求したのは van t'Hoff⁶⁸ であった。彼の 1884 年の本⁶⁹の p124 に「Horstmann によると、熱力学の原理は化学平衡に応用できる」とある。しかし、すぐ上でまとめた以上を出るものではない。

以上でわかることは、質量作用と普通の仕事を—熱と仕事の関係とは根本的に違って—等価に扱ってよい、ということの実証は、脆弱だということである。

A.16 Faraday, Joule と電気化学の定量的利用

そもそも Faraday⁷⁰によっていろんな電気(生物電気, 磁気誘導による電気, 電池による電気など)がすべて同じものであるということが実証され、電気の量が Daniel 電池の中での金属亜鉛の消費量で測られていたことからわかるように電気化学は(電池は)電荷や電流の定量に欠かせない道具であった。Faraday は確定した電気量が確定した化学当量に対応すること(Faraday の法則 →26.3)を発見したが、Joule は 1839 年に検流計を自作し電気量の標準的定量法を提案している(1840 年 Joule 22 歳である⁷¹)。さらに消費される金属亜鉛量と、それから生ずる電流によって電気分解される水の量の間にも定量的関係があることが認識されていた。いわゆる電流と発熱量の関係 Joule の法則も電気量と発生する熱の関係を追求する中から見出された法則である。一番初めには熱の仕事当量は機械エネルギーを電気エネルギーに変えそれを熱に変えることで測定された、

Joule の伝記作者は、Joule が電気作用の測定を通して物理の全体にわたって仕事あるいは力学エネルギーの物理作用の確定した量を突き止めていった、とまとめている⁷²が、その基礎の電気量の定量は電気化学的なものであったのだ。

ただし、忘れてならないのは、エネルギー保存則の確立つまりは第一法則に関してだけ、電気化学、電磁気学、熱学、力学が統一されたのである、ということだ。なにしろこれらはすべて第二法則確立以前の話なのだから。

A.17 Helmholtz は化学エネルギーについて何を語ったか?⁷³

⁶⁸Jacobus Henricus van 't Hoff Jr. (1852-1911) See https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobus_Henricus_van_%27t_Hoff.

⁶⁹M. J. H. van't Hoff *Etudes de dynamique chimique* (1884).

⁷⁰Michael Faraday (1791-1867), https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday.

⁷¹O. Reynolds, *Memoir of James Prescott Joule* (Manchester Literary and Philosophical Society, 1892) の p42.

⁷²O. Reynolds, 前掲の p66.

⁷³ここで“化学エネルギー”は化学反応に伴うエネルギー全体をまとめて大雑把に呼んでいる言葉である。本書では、「化学エネルギー」を以下で使うときは化学変化に伴って出入りするエネルギーを指す。

Helmholtz⁷⁴はその「《力》の保存について」⁷⁵のおしまいで石炭の燃焼を取り上げる。エネルギーが出てくるのは酸素と炭素が引き合って強く結合するためで、これは重力で太陽と地球が引き合うのと同じ話である。最終的に「落ち込んだ状態」が二酸化炭素で酸素と炭素は強く結合している。ではこれらの元素を引き離すことはできるか？もちろん可能で植物はそれをやっているのだ。そこで、もう少し容易な例として水の電気分解を説明する。このためには Galvani 電池から電流を供給しなくてはならないが、それは金属が酸化されることで生成されるのである。つまり、燃焼産物である水を元に戻すのに別の「燃焼反応」を使い、化学力⁷⁶に打ち勝つのに別の化学力を使っている。しかし、使われた電流は電磁誘導で仕事から生成してもいいのである。

Helmholtz による化学反応の力学的オモチャによる説明は説得力があった。水素酸素燃料電池と水の電気分解 (→26.6) の定量的可逆性は Faraday や Joule は当然の事実として彼らの体系に組み込んでいることが A.16 の説明からわかる⁷⁷。

A.18 第二法則についてはどうなのか？

Helmholtz の雄弁はエネルギー保存則を世界の最も基本的な法則として確立するのに力があった。A.17 で引用した彼の講演は直ちに英語に訳された。これから彼の講演の科学史的重要性がわかる。

しかし、エネルギー保存則として第一法則は熱力学固有の法則ではない。第二法則こそがそうだ。それゆえに、van't Hoff は Horstmann の仕事 A.15 を評価したのだった。この仕事が Gibbs⁷⁸以前に化学にエントロピーを使った唯一の例のように見える。「化学座標」(あるいは化学物質の量)を普通の体積のような仕事座標と対等に扱っていいという言明はされたのだろうか？ どこにもないようである。Helmholtz の力学モデルは熱力学に催眠術をかけたようだ。

⁷⁴Hermann von Helmholtz (1821-1894). https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_von_Helmholtz

⁷⁵Hermann von Helmholtz, *On the Conservation of Force* Introduction to a Series of Lectures Delivered at Karlsruhe in the Winter of 1862-1863 (Translated by Edmund Atkinson). 彼の解説では《力》は、Mayer の書いたもの同様 (→A.9), エネルギーを指す。

⁷⁶Helmholtz の書いたものでは化学力 = 化学エネルギーである。

⁷⁷Heisenberg が彼の *Der Teil und das Ganze* Chapter 3 で思い出を語っているように、原子と太陽系のアナロジーへの疑念が Bohr (と Heisenberg) を量子力学へと駆り立てたのだということを思いだすのは興味深い。Bohr は Heisenberg に次のように語った: まずこの理論の歴史をちょっと君に話しておくのがいいかもしれない。出発点は原子が太陽系のミニチュアで天文学の法則がそこに使えるというアイデアじゃなかったんですよ。僕はこれを文字通りに受け取ったことは一度もない。僕にはね、出発点は物質の安定性だったんです。これは従来の物理の視点からは本当に奇跡です。

安定性ということで僕が言いたいのは同じ性質を持った同じ物質がまた現れることです。同じ結晶が現れる、同じ化合物が現れる、みたいなね。外界の影響が引き起こすたぐいの変化の後でさえ、鉄の原子はなにやかやあった挙句にもまったく同じ性質を持った鉄の原子です。これは古典力学では理解不能です。特に、原子が太陽系に似ているなら尚更ね。

⁷⁸J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances," *Trans. Connecticut Academy*, III 108 (1875-6), 343 (1877-8).

2 平衡状態 — 準備 I

2.1 巨視的系とはどんな系か

この講義を通じて、「系」と呼ぶのは空間的に定まった領域を占める巨視的物体(われわれのスケールの物体 →1.4) のことである。その境界は巨視的には確定している。それを確定するのはある種の物体でできた壁(二次元曲面) かもしれない(例えば、気体からなる系の場合) し、それ自体の境界かもしれない(例えば、固体のブロック)。巨視的な系では壁そのものが担う物理量は系の体積が増えるに従って、全体の物理量の中で占める割合が減っていくので、無視できるものと考えられる。

巨視系の大きさを増すとその境界の壁(あるいはその間近の部分) に担われている物理量(例えば質量) はその系の本体部分(バルク) に担われているものと比較して相対的に重要でなくなっていくから、壁に担われている物理量の影響を無視できるようになる。そこで、壁の影響は考察している系に境界条件を課するだけと考えられる。つまり、数学的にいうと、「壁」と「境界条件」は入れ替え可能な概念である。

新たな壁を系の中に挿入することは新たにできた境界に新たな条件を課することだ⁷⁹。系の内部に新たな壁をもうけたりその性質を変えること、また元からある内部の壁を除くことは自由に直接的なエネルギー的コストなしに可能であるとみなす。これは理論についての要請である。

系を取り囲む外の世界は系の環境と呼ばれる⁸⁰。

2.2 巨視系のどんな状態を理解しようとするのか

ある系が巨視的(→1.4) だったとしても、それはいろんな状態にありうる。中で大爆発が起こってすぐ後かもしれないし、われわれ巨視的観測者にとってはもうずっと何も起こらない「死んだ」状態かもしれない。内部が空間的に一様でなかったり、時間的に変化しているような状態を記述するには少々の数の変数では間に合わないだろう。したがって、まともな理論を目指すならばまずは最も単純な状態が扱えるような理論を構成し、より複雑な状態の理解は出来上がった理論を利用して組み上げ

⁷⁹壁を単に抽象的に境界条件として扱うことが許されるような系のみが熱力学が相手にできる系であると言ってよい。情報熱力学が扱うようなメゾスケールでしかもはっきりした境界条件を持った系の熱力学というものは物理学的には胡散臭い。

⁸⁰ここで「世界」という言葉を使っているが、実際には、系と直接的相互作用をしようとする世界の小さな部分のことだ。

ていくのが順序だろう。

巨視的な系を(散逸を引き起こさない →2.3) 一定の環境に十分長い間放置しておく、多くの場合、ついには「何も起こらない」状態になる。このような状態を「平衡状態」(equilibrium state; 熱力学的平衡状態; 大抵の場合この略称を使う)と呼ぶ。そこで熱の理論「熱力学」はまず「平衡状態」の「準静的変化」(→6.4; この概念の起源あるいは動機について →A.6) がきちんと記述できる理論を目指す。

2.3 「散逸がない」ということの意味

エネルギーの散逸は系の巨視的エネルギーが保存されないことを意味する。つまり、「散逸がない」とは巨視的な力学および電磁気学的エネルギーが系の中にとどまること(保存されること)を意味している。

もしも孤立した系が巨視的な力学と電磁気学の基本法則に従うならば、その力学および電磁気エネルギーの和は保存される。その場合には系は巨視的な力学と電磁気学の基本法則に従っている。ということは、散逸のない系の時間発展は巨視的な力学と電磁気学に支配されているということだ。その結果、系の時間発展は一步一步逆に辿ることができる。つまり、いかなる巨視的変化も時間的に逆転させることができる。

散逸は系の内部での非可逆過程に由来するだけではなく音波とか電磁波の放射でも生じる。このような放射の発生自体は巨視的力学や電磁気学で支配されているかも知れないが、一度放射されたエネルギーがすべて元の形で戻るとは通常考えられない。結果として(多くの場合)放射は散逸を意味する。

まとめると、散逸のない巨視系とは巨視的力学および電磁気学の基本法則に従い放射もない⁸¹、系のことである⁸²。

2.4 平衡状態とは何か

2.2 で巨視的な系を一定の環境(→2.1)に十分長い間放置することで究極的に到達する「何も起こらない」状態を「平衡状態」と呼ぶ、という意味のことを述べた。ここに使われた単語は、日常的にほぼ了解可能な単語であるから全体として「平衡状態」

⁸¹系がある容器の中に置かれていてその壁と系が「放射平衡にある」なら構わない。ここで放射平衡とは、放射によってやり取りされるエネルギーが系のどの部分をとっても正味ゼロということである。放射が平衡条件と矛盾する場合は、エネルギーの正味の流れが発生する場合である。

⁸²雑にいうと、系とその環境をひっくり返して魔法瓶に入れると中の温度が上がっていくならばその系は散逸系なのだ。これは系の時間発展が可逆でないことによる。

の感じはつかめるかもしれないが、「一定の環境」、「十分長い間」、「放置」、「究極的に」、「何も起こらない」の意味はより精密に規定しておくべきである (→2.5-2.7)⁸³.

2.5 「何も起こらない」とは

これは今の文脈では、われわれのスケール ((→1.4) で見て時間依存性が観測されない、とすることができる⁸⁴.

これよりはるかに短い時間スケールの時間解像度を持ち、またはるかに小さな空間スケールを拡大して見ることができれば、われわれ巨視生物にとっては「何も起こらない」状態でも一般に「ゆらぎ」と言われる時空変化が観測される。しかし、それをわれわれのスケールの時空解像度で観測しても均されて見えない⁸⁵.

熱力学では「何も起こらない」とは時間変化がすべての巨視的観測量について存在しない、ということである。

2.6 「十分長い時間」とは

2.5 では長い時間スケールをほぼ 10^6 時間に設定しているが、それよりはるかに長い時間待ったら変化するのではないか？

われわれが関心を持っている時間スケールが、たとえば一日ならば、それより十分長い間 (たとえば十日) 待っても変化が見られないなら十分長い間変化がないと言っていいだろう。

Feynman は「すべての速やかに起こるべくして起こる過程は生じてしまい、すべての起こるかもしれないゆっくりした過程はまだ目に見えるほど生じていないような状態」が平衡状態である、という意味のことを言った。

「究極的に」とは、もちろん理想的にはその後未来永劫という意味だと言いたい

⁸³ 数学的に厳密を目指すアプローチでは「平衡状態」が無定義用語として扱われる場合がある。われわれは擬似数学的アプローチを避け、できるだけ操作的に実際の物理に即するように努める (だから原子論的説明は忌避する)。

形式的数学的体系の根本的問題は数学や論理の世界と実際の世界の関係が指定されていないことだ。われわれは自然科学をするのだから、いかなる理論的枠組みも世界の現実の現象にしっかりと根を下ろしてないといけない。このゆえに、理論的体系と実際の現象の間関係は非常にあらわに理論体系の中に記述されていなくてはならない。ここでは巨視的物理と化学が十二分に (Wittgenstein が「哲学探究」の 107 に述べた意味で)「ざらざらした大地」に基礎を持っていることを仮定している。

⁸⁴ ざっと言って空間スケール $2^{\pm 20}$ m くらい時間スケール $2^{\pm 20}$ 時間で見て。

⁸⁵ しかし、われわれが、いわゆる熱ゆらぎを観測するスケールは分子原子のスケールよりは遥かにわれわれのサイズに近い。だから、有名な Brown 運動が見られることが原子の存在あるいは物質の粒子的本性をすぐに証明しているわけではない。直接的には Brown 運動は粒子の周りに圧力ゆらぎがあることを意味するだけだ。

が、ここで見たように、われわれの観測時間スケールが系の「速やかに生じる諸過程」の時間スケールより十分長いことを無限と理想化して「究極的に」と言っているだけである。

2.7 「一定の環境」

「一定の環境」とは「十分長い間」(→2.5)「何も起こらない」(→2.5)環境のことである。ここで系には確固とした巨視的に認識できる安定な境界があるものとする(→2.1)。環境と系がその境界を介してどのように相互作用するか、ということ(つまり、境界条件→2.1)も環境の性質の一部として決まっているとす。

しかし、一般に外部環境を指定するのはそれほど簡単でもないで、通常の熱力学では、外側世界は「無いものとする」：つまり、孤立した系を用意する。系と外の世界は相互作用を一切しないから無いと同じである、という条件をおく：「系を孤立させて十分長い間(→2.6)経って何も起こらなくなった(→2.5)状態を平衡状態という」⁸⁶。

しかし、外側の何らかの一定の影響のもとで系の状態が一定になるということもある。例えば、強い電場のもとで分子の向きが揃うような場合でも長い時間たてば平衡状態にあるというべきだろう。このような状態を「切り取って」孤立させるとたちまち配向は失われるから、上の「定義」はかなり不満なものである。

外場をかけたときに困るのは、それがあある種の流れを引き起こして、その結果エネルギーの「散逸」が生じるかもしれないことであるが、系を孤立させた後で、時間によらない空間的に均一な電場や磁場をかける大抵の場合(十分時間がたった後では)散逸は生じないので孤立系に静的な外場がかかるような環境を一定の環境ということにする⁸⁷。

「放置する」とは一定環境に包まれた系に観測操作者である人間が「何もしない」

⁸⁶《孤立条件と平衡》精密にいうと、この定義では、例えば等温環境での平衡状態を定義するのが簡単でない。孤立して平衡に達した後で、それを平衡のまま等温環境に持ってこれることを言わなくてはなるまい。あるいは等温環境で変化がなくなった後、それを孤立させて放置するのか？最終的に到達する状態が元と同じ孤立させる前と同じであることを言わなくてはなるまい。困難を避けているように見えて、この定義はそれほどでもないのである。われわれにはある種の約束かあらわな仮定が必要である。そこで、この講義では平衡状態の分割合体不変性 2.13 をあらわに仮定する。

⁸⁷しかし、清水さんが明快に指摘するように、外から外場をかけ得るということは遠距離相互作用を許していることになるから、作用のあるところ必ず反作用があることを考えると、系も系外に遠距離相互作用を及ぼしているということだ。つまり、精密に言えば、そのような系は「相互作用が遠距離的でない」(→2.11)とは言えない。しかし、それでもエネルギーが加法的になる場合はあるのでそのような場合にはこれからわれわれが展開する普通の熱力学を考えることが許される。

ということである。

2.8 平衡状態のひとつの定義

2.7 の反省に立って、次のように言うことにしよう:

系に散逸を引き起こさない一定の環境に十分長時間放置したのち、その系が到達する、巨視的变化がなくなった状態を平衡状態という。

もちろん、ここで使われている「一定の環境」(→2.7), 「十分長時間」(→2.6), 「巨視的变化」(→2.5) などの用語はここまでに規定した意味で使われている。

しかし、平衡状態はその「現在」の状態だけで完全に決まってしまう状態なので、平衡状態を規定するのに、その来歴を論じなければいけないというのは、少し不満ではないか? むしろ、

「系が平衡状態にあるとは、それを埋め込んでも系が変化しないような散逸を引き起こさない一定の環境が存在することである」

という特徴づけの方が望ましい。

理論としては「平衡状態が存在する」ことを要請して、理論対象が存在することを確保しなくてはならない⁸⁸。しかし、あればいいと言うものではなく、実際にその状態が到達可能でなくてはならないので、上に見たように、

「任意の巨視的な系は散逸を引き起こさない一定の環境に十分長時間放置すればある平衡状態が実現する。」

を要請するのが普通である。しかし、平衡の定義そのものにはそれがどうやって実現されるかはどうでもいい。

2.9 平衡状態の一義性の原理

物質的に閉じた系(つまり、そのいかなる境界を通して物質の出入りがない系)を用意して、それを平衡に達するまで(→2.8)一定の環境に放置する。もしもこの実験を巨視的に同一の初期状態から繰り返すと最終的に得られる平衡状態は、通常、同

⁸⁸ 数学では考察対象の存在を公理系の内部で確保しなくてはならないが、物理ではそういうことは論理的にも無意味であると考えられる。実際、系の存在の保証が純理論的にできるとは思えない。

一である^{89,90}.

以上述べた同一性は (特に単純系については) 経験事実なので, 同一条件下で到達する平衡状態の一義性は熱力学の原理であるとみなす⁹¹.

2.10 単純系と複合系

ところで平衡状態にある系が空間的に均一な状態にあるなどということはここまで要求してない. 極端な話, それぞれの平衡状態にある別々の系をまったく相互作用しないように並置して一つの平衡系と考える構わないわけだ (→図 5.2A). さらに, この二つの系の間には何か関係があるかもしれないし, いくつ系を組み合わせてもいいのだから, いくらでも複雑な平衡系というものは想定できる (→2.1). しかし, 一般論を展開するためにまず最も簡単な場合を詳細に論じ, その結果に基づいて順次理論の領域を拡張していくのが順だろう.

そこで, 巨視的に見て空間的に均一な平衡にある系が最も簡単だろうから, そのような系を「単純系」と呼んで特に注意を払うのが得策である. ところが, このような系でもそれがとりうるすべての平衡状態で空間的に巨視的に均一であり続けるという保証はない (例えば中で一次相変化 23.4 が生じるかもしれない). そこで, 巨視的に均一な平衡状態が (ある条件下で) 実現するような系を単純系と呼ぶことにする.

物質的には, 単純系は, 例えば一つの化合物からできている必要もないし, 中で化学反応が起こったりしても構わない. ある条件下で空間的に均一な平衡状態を観察できればいい⁹².

単純系を各種の壁 (境界条件を実現する装置 →2.1) を介して接続して作ることでできる系として理解できる (つまり, そういう系と熱力学的に区別できない) 系のことを複合系と呼ぶ. [ただし, 単純系はいつでも分割してより小さな単純系を繋いでできた系と解釈することができるので, ここでの複合系の定義からは, 単純系と初めから考えられる系は複合系とはみなさず除外する.]

⁸⁹ここに「通常」という言葉が挿入されているが, 精密に言えば, 単純系 (→2.10) については「常に」と解釈してよい. 事態がややこしくなりうるのは, 16.7 に例があるように, 複合系 (→2.10) の場合である. しかし, そのような場合は極めて稀/特殊なので, ごく一般的に最終的平衡状態の一義性を仮定しておいてよい.

⁹⁰ここで「同一」とはわれわれがいかなる違いも巨視的に検知しないという意味である. 平衡状態の同一性は平衡状態の同一性がちゃんと定義されて後正確に与えられる (→5.1).

⁹¹化学反応がある場合にもこれが成立することは, 化学一般の経験事実である (→4.3 (II)).

⁹²ただし, はじめのうちは, 物質的にも単純な場合を考える. 「単純系」の定義は著者によって異なりうることに注意.

2.11 どのような巨視的系を理解しようとするか

ある単純系 (→2.10) とそのコピーを用意しどちらも同じ環境 E において同一の平衡状態に達した後 (→2.9) で、この二つの系を任意の壁 (つまり境界条件 →2.1) を介して合わせて二倍の系を作り同じ環境 E で平衡になるのを待つ。その後で、系の任意の小さな部分⁹³の状態を結合前の同じ部分のそれと比べて同じでなくなるようなことがある系は相手にしない (図 2.1)⁹⁴。(おなじ平衡状態にある系の) 結合によって結合前と結合後の各部分に巨視的な違いが観測されない系を加法的な系 (additive system) と呼ぶことにしよう⁹⁵。われわれが相手にするのは加法的な系のみである。

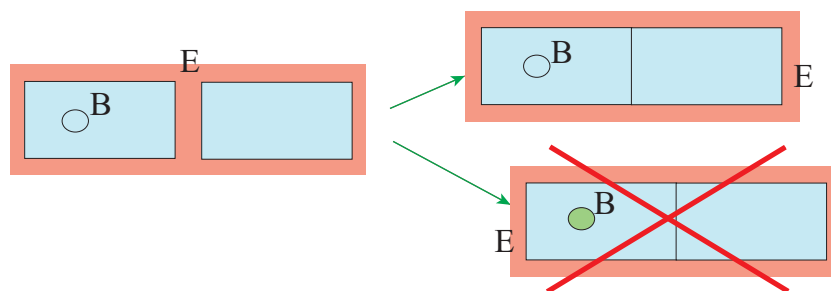


Figure 2.1: 同じ状態にある同じ系を二つ用意して結合する、各部分が結合前と同じままである状態になるような系—加法的な系—しか熱力学では相手にしない。

2.12 長距離相互作用は非加法性を引き起こす

系の部分間に働いている相互作用の到達範囲が小さくない (相互作用の距離による減衰の程度が小さい) 場合に加法性 (→2.11) が破れる。そして、遠く離れた体積同士が強く相互作用しうる (つまり、大きな相互作用エネルギーを持つ) ので、系の全エネルギーが体積より急速に増加する。重力相互作用や Coulomb 相互作用は、そのような性質を持つ。

重力はエネルギー的寄与がわれわれのサイズでは大きくないので、熱力学では系内部での重力相互作用によるとされるエネルギーは無視していい⁹⁶。Coulomb 相互作用は極めて大きいので裸の電荷がある場合は無視することは許されない (電気化学の場合を見よ →26.8-26.10)。ただし、電氣的に中性な系では、正負の電荷が互いを

⁹³と言っても、巨視的な; 普通の物質なら 1 ミクロン立方の体積は十分巨視的である。

⁹⁴後でのべる分割合体不変な (→2.13) 平衡状態を持つような系しか相手にしない、ということ。

⁹⁵「加法的な系」という言葉は、すでに 1.10 に出てきたが、ここの意味で「加法的」なら先の意味でもそうである。

⁹⁶系とその外大きな物体 (例えば地球) との重力相互作用は無視できないがその効果は系にとっては空間的に一様であるから通常の熱力学の範囲で議論できる。

遮蔽することで、相互作用の到達距離はわれわれから見るとほとんどないに等しい。

しかし、正負の電荷が双極子を作っていると、双極子相互作用は遮蔽されることなく、相互作用エネルギーが距離 r の関数として $1/r^3$ のように減衰するので同じ二つの巨視的物体を一体にするとエネルギーは加法的でなくなり、さらに体積が同じでも系のエネルギーはその形に依存するようになる。永久双極子モーメントを持つ分子が集まって作られ、巨視的にも永久電気双極子を持つ系は強誘電体などいろいろある。強磁性体でも同様、磁気相互作用が永久磁気双極子間相互作用なので同様の困難が生じる。

このような系には十分一般的な数学的理論ができないので相互作用が遠距離的でなく、系の持つエネルギーがその体積に比例するような（「エネルギーが加法的な」という）系のみを熱力学では扱う。

2.13 平衡状態の分割合体不変性⁹⁷

巨視的な系をほぼ同じ大きさの二つの部分にすっぱり分割すると（以下、分割するとはこの意味とする）⁹⁸ できる分割片は再び巨視的な系だ。ここで「すっぱり分割」とは界面がフラクタルになったりしないこと、表面積が体積の $2/3$ 乗に比例するように分割することであり、「van Hove 的に分割する」ことである、としばしば表現される。

巨視的に見て空間的に一様でない系も空間的に一様なより小さな巨視系の集まりと考えられるときは、一様な巨視系を理解すれば済む。そこで、「巨視系は平衡にあればそれを分割してできた部分も平衡状態にある」ことをあらわに要求しておく。このことは、分割でできた一方の部分系を環境の一部と考えたとき、もう一方の部分系は 2.8 にある平衡状態の特徴づけを満足するから、改めて要請しなくてもよいが、便宜のために述べておく。

図 2.2 平衡状態の分割合体不変性

巨視系を AB 2 部分系に分割する (1→2)。これは実際の分割である。多くの場合、分割面における一切の物理的相互作用が無いようにしていい。超流動などの場合は境界条件も新たに付け加えて部分系ごとの状態を保持しなくてはならないように思うかもしれないが、熱力学にとって、自発的対称性の

⁹⁷もしも一様な外場（例えば電場）があるときは、分割合体はこの外場の中で行わなくてはならない。

⁹⁸図 2.2 は系を二つに叩き切るような印象を与えるかも知れないが、色々と穏やかな方法があることに注意。例えば、氷の塊を分割したいときは、まずそれを溶かして二つに分けてから固め直していいのだ。熱力学的には結晶の方位などどうでもいい (→23.7)。

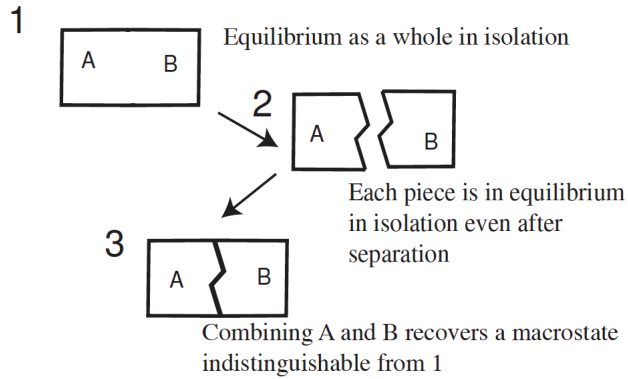


Figure 2.2: 平衡状態の分割合体不変性

破れによる秩序変数の違いはエネルギー的な寄与がないので (→23.7) いちいち考えなくていい。

分割してできた部分系をまた継合わせると⁹⁹，分割前の平衡状態と (熱力学的に) 区別できない平衡状態が得られるだろう。

そこで

「平衡状態は分割合体不変である。」

を要請しておく¹⁰⁰。

2.14 分割加法性と加法性

2.13 は分割片に含まれる量を合わせると元の一体のときの全量と一致するような物理量を取り扱うのが自然だと教える。このような量は熱力学では加法的な量 additive quantity と呼ばれる。

つまり，ある領域 A にある量 Q を $Q(A)$ のように表すとき， A の勝手な分割 $\{A_i\}$ ($i \neq j$ なら $A_i \cap A_j = \emptyset$) について

$$Q(A) = \sum_{i=1}^n Q(A_i) \quad (2.1)$$

ならば Q は加法的な量であると言われる。

後で，勝手な二つの系 A と B を持ってきてそれらに含まれる Q を上と同様な表記

⁹⁹熱力学は系の形に依存しないから，この合体は切ったところで継ぐ必要はない。対称性が自滅した相を継ぐときにはその整合性を気にする必要もない。熱力学は秩序変数の向きに無頓着だからである (→23.7)。

¹⁰⁰精密に言えば，二つの平衡状態が熱力学的に区別されないとはどういうことか決めておかななくてはならない。5.1 を見よ。

で表し，さらにこの二つの系に勝手な相互作用を許す壁を介して結合することを \oplus で表現するとき，

$$Q(A \oplus B) = Q(A) + Q(B) \quad (2.2)$$

となることも加法性というので，上に出てきた分割に関する加法性を分割加法性 (partition additivity) と呼ぶことにしよう．化学反応などがあると，分割加法性が成り立っても加法性は一般には成り立たない量がいろいろと出てくる¹⁰¹．

2.15 熱力学的極限

2.13 である巨視系をほぼ同じ大きさの2部分に分割すれば，それぞれはまた巨視系だと言っている．しかし，いうまでもなくこんなことを何回も繰り返せるはずがない．もし何回でもそうしたければ初めの系は「無限に大きい」はずだ．理論家はこのような極限を好み，「熱力学的極限」という名前がついている．

ここでは，われわれが通常扱っている巨視系はこの極限の大変いい近似になっているということさえ知っておけばいい¹⁰²．

¹⁰¹後で出てくる凸解析においては，分割加法性は加法性として不十分である．

¹⁰²「いい近似」というのは，すべての示量的量の密度が熱力学極限での密度に極めて近いという意味だ (→5.5)．

3 仕事座標 — 準備 II

3.1 示量的な量

われわれのスケールで見て空間的に均一な系 (より正確には単純系 (→2.10)) を用意する。先に 2.15 で見たように、巨視系の現象の理論を作ろうとすれば、大きな系の極限を考えるのは自然だから、系の大きさを大きくしていくとそれにつれて大きくなっていく量に注意を払うべきだ。

しかし、われわれは相手にする系を 2.15 に述べたように加法的な系 (→1.10, 2.11) に厳しく限定していることを忘れてはいけない。熱力学は系のエネルギーの変化に最も注目するのだから、エネルギーが分割加法的 (→2.14) でない量に依存すると系は一般に加法的でなくなるだろう。そこで系の体積 V とともに発散する物理量 Q_V (> 0) を考えるとき Q_V/V が上に有界な量以外考えなくてよい。 Q_V が漸近的に V に比例してその量の (恒等的にはゼロでない) 密度が考えられるとき、そのような量は示量的な量 extensive quantity と呼ばれる。

3.2 熱力学の基本変数は示量変数である

系の体積あるいは質量とともに増加していくような量は加法的な量だけではない。たとえば系の表面積とか、それに伴った表面エネルギーなどは質量の $2/3$ 乗に比例する。

先に、理論家は熱力学極限 (→2.15) を好むと言ったが、この極限では示量的な量はすべて無限大で意味をなさなくなるので、本当に巨視的系で意味があるのは体積あたりの示量量、つまり密度である。しかし、密度にしてしまうと質量の $2/3$ 乗に比例するような量は消し飛んでしまう。このようなわけで、熱力学に使われる基本変数はすべて示量変数なのである。体積、エネルギーなどがその例である。

3.3 熱力学変数は示量変数か示強変数である

示量的な量は物質量の一次同次関数 (→3.5) なので、ある基本的な熱力学量 Q が他の示量量 $\{Q_i\}$ の関数であるならば、それは $\{Q_i\}$ の一次同次関数になる^{103,104}、つま

¹⁰³ある基本量は基本量でない量の関数でありうるが、そのような関係は熱力学の基本的な関係ではない。たとえば、内部エネルギーは温度 T の関数として書かれる場合があるかも知れないが、それは熱力学の基本的な関係ではない。

¹⁰⁴ $\{M_i\}$ を系中の諸物質の量としよう。そうすると示量的な量 Q_j は $\{M_i\}$ の一次同次関数である。

り, $Q = Q(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ と書けるなら $\lambda (> 0)$ を任意のパラメタとして

$$\lambda Q = Q(\lambda Q_1, \lambda Q_2, \dots, \lambda Q_n) \quad (3.1)$$

となる.

Q_i だけを変化させたときの Q の変化は (微分可能なら) Q_i による偏微分係数 q_i でわかるが, 3.5(1) は q_i が $\{Q_i\}$ の 0 次同次関数であることを意味している. つまり, $\lambda (> 0)$ によらずに

$$q_i = q_i(\lambda Q_1, \lambda Q_2, \dots, \lambda Q_n) \quad (3.2)$$

である.

物質量の 0 次同次関数であるような観測量を示強的な量 (示強量; intensive quantity) という.

上の偏微分係数からわかるように, 示強量は, 基本的な量ではないが (\rightarrow 3.8), 熱力学で重要である. 温度 T , 圧力 P などが示強量の例である.

3.4 なぜ熱力学には示強変数も出てくるか

3.3 に見たように, 示強的な量が熱力学に出てくる理由は, 系を大きくして行ってもそれが小さくならない, というのではない. それが理由なら, 系中に存在する物質に「半端に依存する」, たとえばその 2/3 乗に比例する量の方がはるかに重要だから無視してはいけないはずである. 示強変数が現れる理由は「熱力学の基本変数は示量変数である」(\rightarrow 3.2) と (3.2) に尽きる.

『熱力学に出てくる変数は示量変数か示強変数だけである』というのは, 時に, 熱力学の第四法則¹⁰⁵と呼ばれることがあるが, その核心は「熱力学の基本変数は示量 Q も示量的なので

$$\lambda Q(\{M_i\}) = Q(\{\lambda M_i\}).$$

この右辺を詳しく書くと

$$Q(\{Q_j(\{\lambda M_j\})\}) = Q(\{\lambda Q_j(\{M_i\})\})$$

なので確かに Q は $\{Q_i\}$ の一次同次関数になる.

¹⁰⁵《 第四法則 》これは P. T. Landsberg (1922-2010) によって名付けられ強調された. 彼によると, 「この法則はいつも暗々裏に採用されみんな知っているという意味でびっくりするようなことは何もない. しかし, 「法則」として表示されることはまずない.」. その真の重要性は, 彼によれば, 非平衡系でも正しいように見えるところにある (P. T. Landsberg, The fourth law of thermodynamics, Nature, 238, 229-231 (1972)). しかし, 読者はもう気づいているように, その真の意義は巨視的現象論においては示量量が核心的物理量であるところにあるのだ. 示強量は同次関数の性質から (\rightarrow 3.5) 随伴するに過ぎない. つまり第四法則の核心は「熱力学の基本変数は示量変数である」ということに尽きる (\rightarrow 3.2).

変数である」に尽きる (→3.2).

3.5 同次関数

u は原点を頂点とする n -次元錐 n -cone¹⁰⁶ で定義されている n -変数関数とする. $\lambda (> 0)$ をパラメタとして, ある実数 p をとるとき

$$\lambda^p u(x_1, \dots, x_n) = u(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \quad (3.3)$$

が成り立つならば, u は p -次の同次関数 *homogeneous function of degree p* とされる.

(1) もしも u が微分可能であるならば, (3.3) をある一つの変数 x_j で偏微分すると, 連鎖律から

$$\lambda^p \frac{\partial u}{\partial x_j} = \lambda u_{x_j}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \quad (3.4)$$

が得られるので, $\partial u / \partial x_j = u_{x_j}$ はすべての x_j について $(p-1)$ -次の同次関数になる.

(2) (3.3) を λ で微分してから $\lambda = 1$ と置くと ((3.7) 参照)

$$pu = \sum_i x_i \frac{\partial u}{\partial x_i}. \quad (3.5)$$

が得られる.

(3) u が微分可能ならば, (3.5) は u が p -次の同次関数であるための必要十分条件である. これを (同次関数についての) Euler の定理という (→3.6).

3.6 同次関数についての Euler の定理

u は原点を頂点とする n -次元錐で定義されている n -変数関数とする. もしも u が微分可能であるときには次の Euler の定理が成り立つ:

定理 [Euler] 微分可能な関数 u が p -次の同次関数であるための必要十分条件は次の準線型偏微分方程式が成立することである:

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial u}{\partial x_i} = pu. \quad (3.6)$$

[証明] (3.3) を λ で微分すると連鎖律を使って

$$p\lambda^{p-1}u(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial}{\partial \lambda x_i} u(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n). \quad (3.7)$$

ここで $\lambda = 1$ とおけば (3.6) が得られる.

逆を証明するには準線形偏微分方程式 *quasilinear partial differential equation* (3.6) を解けばよい¹⁰⁷. その特性方程式をパラメタ λ をうまく使って

$$\frac{du}{pu} = \frac{dx_i}{x_i} = -\frac{d\lambda}{\lambda} \quad (3.8)$$

¹⁰⁶ n -錐とは n 次元ベクトル空間の部分集合 C で, 任意の正の実数 α について $x \in C \Rightarrow \alpha x \in C$ が成り立つような集合のこと.

¹⁰⁷準線形偏微分方程式の一般論については, たとえば, 拙著「非線形な世界」(東京大学出版会, 2009, 2016, 2022) 補註 3.5B.1 に初等的な説明がある.

のように書くと、その一般解は任意の微分可能な関数 F を使って

$$F(\lambda^p u, \lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = 0 \quad (3.9)$$

と書ける。つまり、 $\lambda^p u$ は $\{\lambda x_i\}$ の関数でなくてはならないので u は確かに p -次の同次式である。(証終)

3.7 内部エネルギー

熱力学は、そもそもは系への仕事と熱の出入りによるエネルギーの変化を体系立てて理解しようとする物理の部門として始まったのだから、系のエネルギー E は系を記述するために必要な量である。

系の全エネルギーは系全体としての運動エネルギーや重心のポテンシャルエネルギーを含むだろう。通常、系をそれとともに動く (co-moving) 観測者から見たエネルギーを考えるので、熱力学的な E としては全体としての力学的エネルギーは差し引いてそれでも系が持っていると考えられるエネルギー (内部エネルギー *internal energy*) を E として採用する¹⁰⁸。

くりかえすが (→2.11), 熱力学では、内部エネルギーが加法的 (したがって示量的) になるような系しか扱わない。

3.8 示強変数は基本量ではない

初等的熱力学には温度が重要な変数として現れる。補足 A に見たように (→A.2) もちろん温度は歴史的に枢要だった¹⁰⁹。

しかし、水と氷の共存相を思い浮かべるまでもなく温度は平衡状態を一義的に指

¹⁰⁸流体が流れている場合、それが散逸を無視できるならば、熱力学系として扱うことができるが、当然ながら、その場合、系のエネルギーは内部エネルギー+力学的エネルギーである。

この初等的注意を忘れると、熱力学の拡張が必要でないにも関わらず、別の体系が作れるような錯覚に陥る。その典型例がグランドルフ・プリゴジン「構造・安定性・ゆらぎ、その熱力学的理論」(松本元・竹山協三訳) (みすず 1987) である。

¹⁰⁹《「経験温度」はどのくらい経験に根ざすか》ただし、経験温度という概念について次の2点を考えなくてはならない:

(1) いかなる経験的概念も直接的にわれわれの身体感覚に基礎をおかなくてはならない。しかし、温度がスカラー量として一つの数字で表される先験的理由はなさそうである。なぜなら、温暖寒冷などという感覚はいろいろ別々のメカニズムで検知されているからだ。いろいろと経験されている、あるいは、いろいろな温度計で測られている「温度」が等価な概念であることは (Faraday が各種の電気が同じものであることを注意深く検証したように) 経験的に確立されるべきことだ。今は、熱いと暖かいは程度の差であると感じがちだが、この印象の基礎にはすでに確立された一次元的温度が刷り込まれている可能性は十分にある。したがって、温度を基礎にして熱力学の話をすることは論理的には循環している可能性があることに注意。

(2) 歴史的には、気体運動論がうまくいくらしいことから気体を使った経験温度の普遍性を誰も真面

定できない。温度が変わらなくても内部エネルギーは水と氷の比でいろいろと異なる。したがって内部エネルギーの方がよい観測量である。

一般に、示強量が平衡状態を指定するのに適切でないことは、われわれがいつでも示強量が別々の系で一致するような壁を考えうるのに対して、当然ながら、示量的物理量についてはそういうことはできないことから明らかだろう。

3.9 熱力学の物質的舞台と物理的役者

今まで見たように、内部エネルギー E は熱力学のカギになる物理量であるから、考察対象の系を記述するには必要である。

系を指定するには、まずその物質的構成(しばしば、その化学組成)を指定しなくてはならない。そのためには系の中に存在する化学物質 $\{i\}$ のモル数 $\{\tilde{N}_i\}$ を利用できる(より詳しくは →4.5)。集合的に与えられた系の化学組成を $\tilde{N} = \{\tilde{N}_i\}$ と書くことにしよう。

\tilde{N} で指定された¹¹⁰ 物質的舞台の上で演じられる系の巨視物理を記述するためには巨視物理的に測定可能な、内部エネルギー E 以外のすべての示量的観測量で、今取り扱っている系で独立操作で変化させることができ(つまり、 $\{X_i\}$ を示量的物理量の組とすると、 X_j ($j \neq i$) を固定して X_i を変化させることができ)¹¹¹、しかも、内部エネルギー(より正確にはその密度)を変化させようような示量的物理量の組で最大の組 $\{X_i\}$ を取る¹¹²。そこで $\{X_i\}$ を仕事座標 work coordinates と呼び、ひとまとめにするときは \mathbf{X} と表記する。

1.8 で議論したように、この講義では概念や物理量は非熱的巨視物理・化学において了解されているものは曖昧さのないものとして受け入れる。仕事座標はすべて非熱的巨視物理の中で完全に理解測定できる。さらに、常識的な化学の知識を仮定す

目に検証する必要さえ感じないどころか力学的世界観と相俟って温度の本質がわかった気になってしまった可能性は無視できない。

¹¹⁰しかし、のちに気がつくように(たとえば 4.4)、 \tilde{N} は系の物質的側面を記述するのにそれほど都合な量ではない。というのは、系の状態、とりわけ仕事座標 \mathbf{X} を変化させている間、勝手に化学反応を凍結できない限り、どんどん変化するからだ。通常の熱力学の教科書ではこの勝手な凍結を要請するが、化学反応を真面目に扱う場合には人工的な仮定であり、実際に実現するのは大抵の場合不可能であるので、化学熱力学を真面目に扱う時にはこの過程を避けるためにできるだけ努力をする。

¹¹¹これは大抵の場合仮定してよいと考えられるが、化学物質が変化することを考えると、それを通じていくつかの仕事座標がカップルすることは想定できるので、一般にはより精密な規定が必要と考えられる。しかし、化学座標が問題になる場合には通常体積以外の仕事座標が現れることはあまりないし、多くの仕事座標が絡むこともないので本書では考えない。

¹¹²ただし、実際によく取り扱われる系については、伝統的にどういう組を使うかは決まっているのが普通だから、こういうことを一から考えなくてはならない場合はそうない。

る (→4.3).

それゆえ、変数の組 $(E, \mathbf{X}, \tilde{\mathbf{N}})$ は系の巨視的に観測可能な変数であって系の平衡状態を記述するのに使用できる。しかし、不幸にして、これらを熱力学の基本的座標として採用するのは4章で見るように (e.g., 4.4) かなり不便である。より良い選択は 4.13 で考える (実践的には 25.6)。

3.10 仕事座標と仕事

もしわれわれがエネルギーの散逸 (→2.3) のない操作のみを相手にするならば、仕事座標 \mathbf{X} を変化させると系の内部エネルギー E (の変化) が巨視的電磁気学と力学の基本則のみを使って定量できる。ここになんの特別なこともない。これらの操作は電磁気学や力学の基本則や理論を検証するための実験に出てくるものばかりである。

このような操作、実験を実現するためにはしばしば過程をゆっくり行う (準静的過程 →A.6) だけでいい¹¹³。

巨視的力学と電磁気学の基本法則のみに支配されている世界では¹¹⁴ その世界を映画にとって逆回しで見ても別段不思議には見えない。散逸がないからだ。散逸のない世界では、仕事座標の変化は、それを一步一步逆に辿ることができるという意味で可逆である。

仕事座標 X_i が散逸を伴わないように変化すればそれに伴った内部エネルギーの変化は仕事形式 work form $x_i dX_i$ のように書くことができる。ここで、 x_i は X_i の共役示強量 conjugate intensive quantity と呼ばれ、3.3 に見るように、(何か力のような) 示強的な量であり、 E と \mathbf{X} の関数として非熱的物理学によって与えられている。一般的には仕事形式は次のような形を取る：

$$\omega = \sum_i x_i dX_i. \quad (3.10)$$

もしも系が物質的に閉じているならば (→4.3)，非熱的巨視物理では力学および電磁気学的エネルギーの保存則ゆえに ω は完全形式である (→9.10): $\omega = dE$ 。このため $\{X_i\}$ は仕事座標 work coordinates と呼ばれるのだ¹¹⁵。仕事座標の例は補足 B (→B.1-B.3) にいくつかある。

¹¹³しかし、電磁気的な準静的過程というものはしばしば、われわれの日常的感覚で、かなり速い。たとえば通常の運転速度で力学エネルギーと電磁気的エネルギーの変換効率は95%に達し、超電導を利用するとさらに一割これを改善できると言われている。

¹¹⁴ただし、放射現象は生じないと仮定して (ただし →2.3)。

¹¹⁵熱力学はエネルギーを変化させない量には注意を払わない。それゆえ、仕事座標のリストから共役変数が巨視的に恒等的にゼロである変数は除かれている。

言うまでもなく、仕事座標を変化させる手続きあるいは操作は非熱的巨視物理の中で記述実現可能なものだけである。言い換えると、散逸のない力学的あるいは電磁気的操作が可能であることを想定している。したがって、巨視的に可逆な仕事のソース(仕事源)は構成可能である。

3.11 熱現象を伴わずに仕事座標を変化できる

いわゆる「摩擦」¹¹⁶がない限り、無視できない熱現象を伴わずに仕事座標を変化させることができる。鍵になる観察は、たとえば電荷を移動するときの Joule 熱損をゆっくりすればいくらかでも小さくできることである。

電荷 q を電流 I として移動させたいとする。利用する電線の抵抗が R であるとするれば、単位時間あたりの発熱量は RI^2 で、これが系から熱として系外に逃げていく。所要時間を Δt とすると $I = q/\Delta t$ であるから、全発熱量 Q は

$$Q = \Delta t \times R \left(\frac{q}{\Delta t} \right)^2 = \frac{Rq^2}{\Delta t}. \quad (3.11)$$

となる。 Δt を大きくすれば、つまり、ゆっくりすれば、これはいくらかでもゼロに近づけることができる。

ただし、ゆっくりするのに R を大きくしてはご利益はないことが (3.11) からわかる¹¹⁷。 R を大きくすることは通り道を邪魔することである。つまりポンベから漏れる気体の量を穴を小さくすることで減らすのと同じである。これは可逆な過程ではないことに注意。化学反応を負触媒で遅くするなどと言うのも同じ話で可逆準静的過程を実現する足しにならない。

¹¹⁶ 《いわゆる「摩擦」について》仕事座標 X の変化速度に「摩擦力」が比例している場合(流体の粘性のように)はここに見るように、散逸エネルギーは高次の微量になる。しかし、いわゆる固体間の接触による動摩擦の場合(英語では dry friction と呼ぶ)は、摩擦力は X を変化させる力やスピードと関係なしに一定値を取るから、エネルギー散逸量は変化速度の一次に比例することとなり、ゆっくりと変化させることにご利益はまったくない。したがって、いわゆる固体間の接触による動摩擦が無視できない場合には準静的変化は不可能であることに注意。

精密な話をすると、Granick と彼の共同研究者たちが詳しく調べているように [たとえば, S. Granick, Y. Zhu and H. Lee, Slippery questions about complex fluids flowing past solids, Nature Materials 2, 221 (2003)] 流体相と固体表面の間で生じる現象は複雑で、効果は小さいながらも固体摩擦が生じうる。

¹¹⁷電荷移動を早くしてしかも散逸が増加しないようにするには、抵抗 R を N 個並列にして使うというように減らすことができる。このとき q/N が各抵抗を通るから散逸は $NR(q/N\Delta t)^2 = Rq^2/N\Delta t$ のように減らすことができる。

3.12 もう少し一般的な議論

「摩擦」がない場合に、一般的な線形輸送現象が成り立つとすると次のようになる。仕事座標 X を微小量変化させるときエネルギーが $dE = x dX$ のように変化するとする。 $x = x^{\text{I}}$ の系 I と $x = x^{\text{II}}$ の系 II を繋いだ時に、その差によって X の流れが、たとえば I から II へと駆動されるとしてみよう。 $dX^{\text{I}} + dX^{\text{II}} = 0$ のように X がやりとりされるとすれば、

$$\frac{d(E^{\text{I}} + E^{\text{II}})}{dt} = -(x^{\text{I}} - x^{\text{II}}) \frac{dX}{dt} \quad (3.12)$$

および輸送係数 L の線形則 (Ohm の法則のようなもの)

$$\frac{dX}{dt} = L(x^{\text{I}} - x^{\text{II}}) \quad (3.13)$$

が成り立っているだろう。I, II などと言わずにもう少しスッキリした形に書くと

$$\frac{dE}{dt} = -\delta x \frac{dX}{dt} \quad (3.14)$$

および

$$\frac{dX}{dt} = L\delta x \quad (3.15)$$

なので

$$\frac{dE}{dt} = -L\delta x^2 = -\frac{1}{L} \left(\frac{dX}{dt} \right)^2. \quad (3.16)$$

ここで負号がついているのは、純電磁気学・力学エネルギーだけを今は E として相手にしているので、散逸はその減少を意味するからである。

これからわかるように X を ΔX だけ Δt 時間に変化させるとすると、 X の総変化量はもちろん ΔX であるが、エネルギーの総変化量は

$$-\frac{1}{L} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right)^2 \Delta t = -\frac{(\Delta X)^2}{L\Delta t}, \quad (3.17)$$

つまり、 ΔX を一定にしても変化の総所要時間 Δt を十分長くすれば散逸によるエネルギーの変化をいくらでも小さくできる。ただし、3.11にあるように、大きな駆動力を L を小さくしてその効力を絞っても準静的にはならない (L が Δt との掛算で現れる、あるいは同じことだが、(3.17)の分母に現れていることに注意)。

B 補足 仕事と仕事形式の例

この話題は非熱的巨視物理の問題なので熱力学は結果を利用するだけであって、熱力学以前の話題であるが便宜のために書いておく。

B.1 体積変化による仕事

系の体積を V から $V + dV$ へと準静的に¹¹⁸ 変えるために必要な仕事の仕事形式 ω を求めよう。表面の面積要素を dS ，その外向き法線方向への微小変位を δl と書くことにする (図 B.1 参照)。

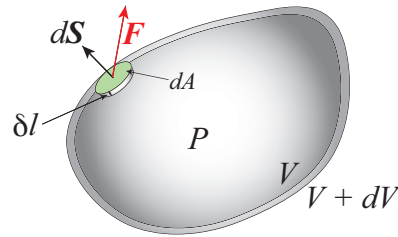


Figure B.1: Volume work

力 \mathbf{F} が面積要素 dS に作用した結果，面積要素が法線方向に δl 変位したとすると，このときの仕事は $\mathbf{F} \cdot dS \delta l$ である。これを表面全部について集めることで体積仕事による仕事形式 ω は

$$\omega = - \int_{\partial V} \delta l \mathbf{F} \cdot dS \quad (\text{B.1})$$

となる。負号は系が外に仕事をするからだ。ここで，面積要素の面積を $|dS| = dA$ と書くと

$$\mathbf{F} \cdot dS = PdA \quad (\text{B.2})$$

だから，(B.1) は

$$\omega = - \int_{\partial V} \delta l PdA \quad (\text{B.3})$$

となる。体積変化は

$$\delta V = \int_{\partial V} \delta l dA \quad (\text{B.4})$$

であり，準静的変化では圧力は至るところ一定なので (B.3) は

$$\omega = -PdV \quad (\text{B.5})$$

と書くことができる。この圧力は，式の導き方から明らかなように，力学量としての圧力である。

P は内部エネルギーを体積で偏微分すれば求まるので，それを熱力学的圧力などという本もある

¹¹⁸十分ゆっくりと; 正式には 6.4 に出てくるが, A.6 で見たように Carnot がすでに注意していたことである。この場合, 散逸の原因は体積粘性性によるので 3.12 の議論が適用できゆっくり変化させれば可逆になる。

が、それは仕事の定義を忘れた議論である。そもそも仕事座標は熱力学でなく、電磁気学・力学が定義するものである。したがって、仕事形式はすべて熱力学に巨視物理から輸入されるものである¹¹⁹。

B.2 磁場のする仕事

必要になる Maxwell の方程式は B.4 にまとめてある。

磁場そのものは電荷系に仕事をする事ができないので、磁場のする仕事とは、磁場によって誘起される電場が磁場を作る電流にする仕事なのであり、核心はそれをいかに求めるかというところにある。

上の考察から仕事に関係する項は外から供給される電流 \mathbf{J}_f と \mathbf{E} による $\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{E}$ である。(B.24)・ \mathbf{H} を (B.24)・ \mathbf{E} から差し引くと変位電流を無視して

$$\mathbf{E} \cdot \text{curl } \mathbf{H} - \mathbf{H} \cdot \text{curl } \mathbf{E} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{B.6})$$

が得られる。この左辺は

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\nabla_A + \nabla_B) \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla_A \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla_B \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot \text{curl } \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \text{curl } \mathbf{B}, \quad (\text{B.7})$$

を参考にすれば $\text{div}(\mathbf{H} \times \mathbf{E})$ なので (B.6) の左辺は

$$\text{div}(\mathbf{H} \times \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (\text{B.8})$$

ここですべての実験系と実験装置が有限の空間に収まっているとすると場は無限遠点で十分速やかにゼロに減衰しているであろうから、全空間でこの等式を積分すれば

$$0 = \int dV \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \int dV \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{B.9})$$

が得られる。ここで仕事を準静的に加えることにすれば、実験中電流は一定であり、したがって磁界の強さも一定である。そこで全実験時間について上の式を積分して \mathbf{B} の総変化量を $\delta \mathbf{B}$ と書くと

$$\mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} = - \int dt \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f. \quad (\text{B.10})$$

が得られる、ここで磁場の変化による電流に逆らうことでエネルギーは供給されるので、右辺が符合まで正しく磁性体に供給されるエネルギーになる。よって

$$\omega = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (\text{B.11})$$

が磁場のする仕事の仕事形式である。ここで $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$ と分解すると (B.11) は

$$\omega = d \left(\frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} \right) + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (\text{B.12})$$

\mathbf{H} は装置の作り出した場であるので、磁性体がなくても存在する。そこで、この式の第一項は‘真空の磁界エネルギー’の変化であり、それを差し引いて $\mu_0 \mathbf{H}$ をあらためて外部磁場と見做せば

$$\omega = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}. \quad (\text{B.13})$$

¹¹⁹もちろん、熱力学の体系が完成したときには、熱力学量として、仕事座標を決めることができるようになるだろうが、それはあくまで運用上の、便宜上の話であって、基本的には仕事座標は熱力学を離れて定義可能であるべきものである。

が得られる。

しかし、これはいつでも正しいわけではない。正しいのは細長い磁性体の軸に沿って磁場をかけた場合でいわゆる反磁場 demagnetizing field が無視できるときに限る。たとえば球体などではまったく異なることに注意。この困難はひとえに電磁的な相互作用が遠距離的なためだ (→2.11)。

B.3 電場のする仕事¹²⁰

導体内部に電場は侵入しないから、導体の状態に依存して電場のエネルギーが変化することはないので、系の状態を電場が変えることはない。

誘電体の場合、電場は物体内部まで入るので熱力学的に強い効果を持つ。電気的な仕事は真電荷を変位させることでなされるので仕事は真電荷密度の変化 $\delta\rho$ と電位 φ を使って

$$\delta W = \int dV \varphi \delta\rho \quad (\text{B.14})$$

と書かれる。積分は誘電体の体積について実行する。ここで

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi, \quad \text{div } \delta\mathbf{D} = \delta\rho, \quad (\text{B.15})$$

であるので、誘電体の体積について積分して

$$\delta W = \int_V dV \varphi \text{div } \delta\mathbf{D} = \int dV [\text{div}(\varphi \delta\mathbf{D}) - \text{grad } \varphi \cdot \delta\mathbf{D}] \quad (\text{B.16})$$

$$= \int_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot \varphi \delta\mathbf{D} + \int_V dV \mathbf{E} \cdot \delta\mathbf{D} \quad (\text{B.17})$$

が得られる。ここで巨視系では表面を無視していいので第二項が示量的な寄与であって、電場が一様ならば仕事形式は

$$\omega = \mathbf{E} \cdot d \int_V dV \mathbf{D} = d \int_V dV \frac{\varepsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \mathbf{E} d \int_V dV \mathbf{P}. \quad (\text{B.18})$$

となる。第一項は誘電体がなくても存在する項であるので $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ が仕事密度になる。

しかし、 $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ が仕事の密度であるという結論は巨視系でしか成り立たないことに注意。

B.4 電磁場についての約束

このノートでは世界標準である \mathbf{E} - \mathbf{B} 対応で電磁場を記述する (さらに IS 単位系を使う)。つまり、磁場はすべて電流起源であるとし、真空中の Maxwell 方程式を次の形におく：

$$\text{div } \mathbf{E} = 0, \quad \text{curl } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{B.19})$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{curl } \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (\text{B.20})$$

物質があるときは補助的な場、電束密度 (electric flux density) \mathbf{D} と磁場の強さ (magnetic field strength) \mathbf{H} を導入する：

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (\text{B.21})$$

¹²⁰ ランダウ。リフシッツ「電磁気学」による。

ここで \mathbf{P} は分極 (polarization), \mathbf{M} は磁化と呼ばれる. これらは物質中の束縛された電荷 (その密度を ρ_b と書く) や束縛された電流 (局在したループ電流など; これらの電流密度を \mathbf{J}_b と書く) で決めなくてはならない:

$$\rho_b = -\operatorname{div} \mathbf{P} \quad (\text{B.22})$$

であり, $\rho - \rho_b = \rho_f$ (自由電荷密度) および $\mathbf{J} - \mathbf{J}_b = \mathbf{J}_f$ (自由電流密度) を導入すると物質のある場合の巨視的な Maxwell の方程式は次のように表現されるのが普通である:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho_f, \quad \operatorname{curl} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{B.23})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{curl} \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (\text{B.24})$$

4 物質座標 — 準備 III

化学反応のある熱力学に興味がない諸君はこの章を読まなくていい¹²¹。あとから戻ってきてもいい。その場合は化学物質の量を、3章ですでに扱った、仕事座標(→3.10)の一種と理解するだけでいい。

この本は大学院生向けと言っておきながら、多くの脚注が真面目な熱力学を始めて学ぶ読者向けではないことに読者は気づいたはずだ。多くのコメントは大昔旧来の教科書で熱力学を学習した人々(教官)向けになっている。筆者は化学熱力学は批判的に再構成されるべきだと考える。物理学者は化学をあんまり真面目に相手にせず、化学者は化学熱力学の基礎的部分は理論物理屋によって確立されたものみなしてきたに違いない。と言うわけで、化学熱力学は本来の熱力学そのものからは継子扱いされて来たように見える。そこでいろいろな概念を反省しながら一步一步進まないで危うい。

4.1 熱力学の物質的舞台

通常の熱力学の教科書では系を記述するのに内部エネルギー E と体積 V のような仕事座標が先ず出てくる。これらの熱力学変数は系の物質的土台を議論する前に導入されるのが常である。普通の熱力学座標 E および \mathbf{X} といえどもそれらが存在するためには物質なしとはいかず、物質に担われていなくてはならない¹²²。

だからこの本では物質的舞台はすでに言及されている(→3.9)。この舞台の上で、熱力学的過程を演じる役者が物理量 E および \mathbf{X} なのだ(→3.9)。

しかし、熱力学の物質的舞台は普通の演劇の舞台と重要な違いがある。それは、役者が演技すると舞台がほぼいつも変化することだ。この変化はしばしば厄介を引き起こす。たとえば、普通の熱力学座標(内部エネルギー+仕事座標) (E, \mathbf{X}) の変化が

¹²¹《化学反応の意味》物理現象としての化学反応の重要な意味は何か？それは、外界との物質的交換なしに、内部エネルギーや仕事座標が変化するだけで、系の化学組成が変化する、ということだ。つまり、閉じた系の化学物質の量は化学反応があるために、内部エネルギーや仕事座標—普通の熱力学座標—と数学的に独立な変数ではない。

¹²²筆者はこれを「幽霊非存在の原理」(no ghost principle)と呼ぶ。情報といえども、担体である「もの」なしには存在しない。

物質的組成の受動的変化を引き起こす¹²³。このとき、いかに実験者が介入しても化学組成を維持しながら平衡を保つことはできない。それは、一般に、不可能だ。

4.2 化学反応がある場合の従来の処方

4.1 で触れた困難があるので、真面目な教科書は次のどちらかの処方に頼っている：

(1) すべての化学反応は平衡状態を損なうことなしに好きなときに凍結することができる (→4.15), つまり, 特別な「凍結された平衡状態」という化学反応が進行しない準平衡状態を考えることが許される¹²⁴。

(2) 普通の熱力学座標 E および \mathbf{X} が通常の真の平衡状態にある時にも, 化学反応は平衡状態にない¹²⁵。

処方 (2) は平衡状態を維持しながら非平衡過程を許容するので議論を引き起こす

¹²³《普通の熱力学座標と「化学座標」の非対称性》物理では普通, 作用があれば反作用がある。だから, 舞台が変化すれば役者は影響されるはずだ。しかし, 普通の熱力学座標と系内の化学種の量を表現する変数(座標)とは注目すべき非対称がある。たとえ化学組成が変化する場合でも E と \mathbf{X} は系外から(原理的に)制御できる。例えば, 体積は固定しておける。この操作が系を非平衡状態にすることはない。

適当なケモスタットをそれぞれの化学種について用意できれば, E と \mathbf{X} を変更する間, すべての化学組成を系外から制御可能だろう。しかし, こうして維持される化学組成は, 一般には, E および \mathbf{X} が与えられた場合の平衡化学組成ではない。それは非平衡定常状態である。一般的に言って, 普通の熱力学座標 (E, \mathbf{X}) を変更しながら, 化学組成を平衡組成として維持することは不可能なのだ。

¹²⁴これについての信頼できる記述は次の二つだろう:

J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1961), p.100:

“The application of the general criteria for equilibrium to systems in which chemical reactions may occur involves the ability to freeze the chemical reactions at any desired point. Thus, a system containing r substances which may undergo a chemical reaction must be considered to be made up of r independent components.”

E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (North-Holland, Fifth revised edition 1967), p.35:

“We consider a system not in chemical equilibrium in which, however, the chemical reactions leading towards its attainment have been virtually suppressed. The system is then in a special kind of metastable equilibrium called frozen equilibrium. The several chemical species present are then virtually independent, and so we can suppose a chemical potential μ assigned to each such species.

The final result may be described as follows. Instead of choosing a set of independent chemical species or components, we use the set of all the chemical species present, whether independent or not, and then obtain restrictive relations on their behavior.”

しかし, これらの著者たちは化学物質質量相互の数学的独立性を主に気にしているのであって, 普通の熱力学座標と化学物質質量の関係にはそう注意を払っていないように見える。

¹²⁵I. Prigogine and R. Defay, *Thermodynamique Chimique* (Editions Desoer, 1950).

こと必至だから無視する。

処方 (1) はすべての反応が非常にゆっくりとしか進行しないならば現実的かもしれないが、多くの化学反応は自発的に無視できないスピードで進むことを忘れるべきでない。負触媒が今の文脈で喚起されることがあるが、そのためには触媒量でなく化学量論的な(つまりはるかに多い)量の負触媒(と言うよりも、反応阻害剤)を系に加えずにはならない。つまり組成を異にする別の反応系を扱うことになる(→25.10の注意)。いろいろと処方(1)を「自然化」する試みはあるが希望は持てない¹²⁶。

そこで、この本では自然に生じる化学反応への不自然な介入を避けて平衡熱力学を展開する。

4.3 熱力学が依拠する基本化学

ここに、熱力学が利用する基本的な化学の結果を簡単にまとめておく。それらは化学が熱力学に提供するものであって、熱力学はそれを、非熱的巨視物理の基本原則と同様に、経験事実の集積としてただ受け入れる。まず、原理ではないが次の事実に注意する：

- (i) 化学物質の一定組成の法則¹²⁷。
- (ii) 系に実験者が加える化学物質の量と実際に系内でその化学物質の量が増える量は一般に同じでない(化学反応の存在)。

少なくとも次の原理を認める：

- (I) 化合物の混合および分離は準静的可逆的に実行可能である¹²⁸。
- (II) すべての化学反応に $((E, \mathbf{X})$ ごとに) 化学平衡状態がある。化学平衡状態は次の意味で一義的である：閉じた系 (= 物質的に閉じた系) を用意するためのすべての化学物質の量がわかっていれば¹²⁹、これと現時点での系の (E, \mathbf{X}) (通常熱力学座標と呼ぶことにしよう) によって現時点での系の化学組成は一義的に決まる¹³⁰。

¹²⁶ 反応進行度を平衡を損なわずに制御するような操作は一般的には熱力学に反することが言えそうである。

¹²⁷ 《非化学量論的化合物》地球化学などでは大量に化学組成が整数比でない物質が現れる。これらも熱力学の対象とすべきなので、古典的な意味での一定組成の法則を要求するのはよろしくない。定義としては「組成が整数比である」ことを要求するのではなく、操作的に、「単体に分解するとき、あるいは単体から合成する時にその成分単体の量の比が特定の平衡状態で(つまり、普通の熱力学座標 E および \mathbf{X} が決まっているとき)「確定している」とこの法則を解釈する。

¹²⁸ 後で見ると、混合の不可逆性は混合そのものによるものではなく混ざるもの同士が互いを希釈し合うことによる(→17.16)。

¹²⁹ これには、たとえば、系を準備するときに用意したすべての化合物の量(仕込み量である)がわかっていればよい。

¹³⁰ 《化学平衡の一義性について》たとえ最初の平衡状態が指定されていてもある同一過程の後で到

(III) すべての化学反応¹³¹ は酸化還元反応として (原理的に) 電気化学的に実行できる。これは化学的なエネルギーと機械的エネルギーの等価性を示すためには必須である (→A.16)。

4.4 化学物質の量の表現に起きうる問題

4.3 の (II) にあるように、閉じた系、つまり系外と物質のやりとりのない系で E および \mathbf{X} を決めると、系中に実際に存在するそれぞれの化学物質のモル数 $\tilde{N} = \{\tilde{N}_i\}$ は化学平衡状態として確定する。一般には E, \mathbf{X} を変化させると化学平衡がシフトするから、直接それぞれの化学物質の量を外からいじらなくても \tilde{N} が変化する。つまり、今、系に存在するいろんな化合物の量を表現する座標 $\{\tilde{N}_i\}$ は E, \mathbf{X} から独立な変数ではない。

しかし、第 i 物質を他の物質をまったく加えることなく、独立操作として系に加える事ができるという意味では、いろんな化合物の量を表現する座標は操作的に独立変数であるべきだ。

しかし、たとえ第 i 物質を δN_i モルだけ系に加えたからと言って、そのまま系の中に存在する第 i 物質の量が δN_i だけ増えるわけではない。

例えば次の化学反応



において A, B, C は実験者が自由に別々に系に加えることができる物質という意味でそれらの量を表す「化学座標」は独立変数として扱えるように見えるが、化学平衡のために系中に実際に存在する量としては、A と B の量を規定すれば C の量は決まってしまうという意味で、独立なものは二つしかない¹³²。実際の系には多数の化学物質があり、たくさんの反応が生じてそのすべてが平衡になくなくてはならないから、

達する最終状態がいつも同じであるという保証はない。しかし、最終状態の普通の熱力学座標 (E, \mathbf{X}) が同一の時は最終平衡状態の化学組成は一義的に決まっているというのが (II) の主張である。

しかし、読者は、通常の実験室で実行する化学反応について、最終状態が、たとえば同じ温度圧力になってもある化合物の収率はそれまでの過程で、料理と同じで、いろいろ大きく違うではないかと言うかもしれない。大変ゆっくり進行する反応も多数あるのでここに述べたようなばらつきは非平衡過程の結果だ。それどころか、普通合成したいような化合物は、時間スケールにもよるが、真に安定な化合物でないことの方が多いに注意。したがって化学平衡を考えるときは Feynman の注意 2.6 に留意することが非常に重要だ。

¹³¹たとえ、化学結合を保ったまま進行する簡単な配座の変化でも化学反応とみなしてよい。そのような場合でも化学結合を切って、幾何学的配置を変えた後で結合を再構築すると考えればいい。

¹³²もしも与えられた閉じた系において E, \mathbf{X} が固定されているならば、化学平衡は決まっているから、4.6 に説明されているように、自由に実験者が変化できる化学量はまったく存在しないことに注目。

実際に解析的な意味で独立な「化学座標」の数は開放系でも通常かなり少ない¹³³.

4.5 実験操作記述のための化学量と状態記述のための化学量

4.4で観察したことを整理するとどうということになるか？化学量(化学物質のモル数)には少なくとも二つの側面があるということだ: (i) 実験者が系に化学物質を加える操作を記述する側面と(ii) 系中に実際に存在する化学物質の量を記述する側面, の二つである. ここで, (i) の場合にはすべての化学量は実際に加えることができる限り(つまり分離できる限り), すべての化学量は独立変数とみなすことができるが, (ii) では, そうではない.

4.6 閉じた系には化学量を表現する独立な熱力学変数は存在しない

特に系が閉じていれば, 操作的にも記述的にも熱力学的に独立に変化する化学量を表現する変数は存在しない: (i) 操作的には何もできないからもちろん操作的に変える化学量を表現する熱力学変数は(独立だろうがそうでなかろうが)存在しない. (ii) 記述的には, たとえ系が閉じていても, たとえば, 系の温度が(内部エネルギーの変化などによって)変化すれば化学平衡が移動しうるから, 各化学物質の化学量が変化はするものの, これは (E, \mathbf{X}) に単に従属して変化するだけで, この場合にも独立変数としては化学量を記述する独立な熱力学変数は(閉じた系では変数とみなされない「仕込み量」以外)存在しない(11.10の最後の註参照).

4.7 実際に系に現存する化学物質のモル数はいい変数ではない

系内に存在しえて個別の化学物質として実験者が系に(代数的に)加えることのできるすべての化学物質の, 系に実際に今存在するモル数(化学物質 i のモル数)を \tilde{N}_i と書こう. その総体 $\tilde{\mathbf{N}} = \{\tilde{N}_i\}$ を知れば確かに系の物質的構成は確定する¹³⁴. そこで

¹³³これが 4.2 の註に書いてあるように, Guggenheim や Kirkwood が主に避けようとした事態であった.

¹³⁴《固有随伴化合物》ただし, 精密に言えば, 系の中にあるすべての化学物質が実験操作の対象にできるわけではない. 操作者の自由にならない化合物は考慮されない. 好例は「固有随伴化合物」とでも言うような, ある物質には必ず付いてくる化学種で, それらは通常考えに入れない. たとえば, 水を一定量とれば, H_3O^+ , H_5O_2^+ などうじゃうじゃとついてくる. あるいは, 酢酸気体を取れば, 二量体もついてくる. そのうちの一つの量を指定すれば残りの量は化学平衡で決まっているので, 通常 H_2O の量や酢酸を独立変数にとる(もちろん本当はそんなに単純ではないのだが, 普通は考慮しない).

このことは, 仕事座標を変えたりするときに当然系の組成が変わることを従来の熱力学も容認し

\tilde{N} を化学組成座標 chemical composition coordinates と呼ぶことにしよう。

しかし、ここで、通常の教科書のように、化学組成座標 \tilde{N} 、つまり、記述変数としての化学量を熱力学座標の一部に使って系の平衡状態を記述しようとするならば(既に述べてあることだが →4.1) 次のような面白くない問題が生じる¹³⁵:

(i) 化学平衡の存在からわかるように、 \tilde{N}_i 相互には一般には関係があるから、 \tilde{N} は数学的な意味での独立変数の集まりではない¹³⁶。

(ii) 系が物質的に閉じているとしても E, \mathbf{X} (つまり、通常の熱力学座標) を変化させれば一般には $\{\tilde{N}_i\}$ も変化する(つまり、 \tilde{N} は変数として E, \mathbf{X} とは独立でない)¹³⁷。特に、閉じた系では、4.6 に注意してあるように、 (E, \mathbf{X}) に完全に従属した変数である。

(iii) 実験者が $\{\delta N_i\}$ を(代数的に)系に加えたからと言って、一般には、系に現存する化学物質の量が $\{\tilde{N}_i + \delta N_i\}$ にならない。

したがって、通常の熱力学の教科書が熱力学座標の一部として採用する \tilde{N} は座標として不適切である。もちろん、上にすでに述べたように、化学反応を好きなきに凍結してよいと仮定するならば上記の問題はなくなる。その代わりに、はるかに深刻な原理的困難に逢着することがやがてわかる(→8.5)。

4.8 物質座標と化学組成座標

化学組成座標 4.5 からわかることは実験者が系に対して実行できる操作を表現する量 (i) と、実験者が系について知りたい実際の化学物質構成を表現する量 (ii) とは別の量で表現すべきであるということだ。さらに、4.7 から明らかなことは実際の化学物質構成を表現する (ii) の意味の化学量 \tilde{N}_i は熱力学座標として採用するには不適切である、ということだ。そこで通常の熱力学座標が (E, \mathbf{X}) である平衡状態で実際に現存する化学組成を表す変数 $\tilde{N} = \{\tilde{N}_i\}$ を「化学組成座標」(chemical composition coordinates) と呼ぶことにした(→4.7)。ただし、一般的には、これは実験者が直接的に操作できる変数ではない(→4.7(ii))。

(i) の操作的な意味での化学量の表現に、第 i 化学種のモル数には通常の見号 N_i を

ているということを意味する。

¹³⁵ 4.2 にすでに書いてあるように、通常の化学熱力学の教科書のように、化学反応を好きなきに凍結できるならば以下の問題は生じない。しかし、このような人工的約束は避けたい(→4.2)。

¹³⁶ これが 4.2 に述べてあるように、Guggenheim その他教科書著者たちが注意した主要な点である。

¹³⁷ これから容易に推測できるように、 \tilde{N} は(分割加法的ではあるが →2.14) 加法的な変数ではない。

使い、その総体についてはまとめて $\mathbf{N} = \{N_i\}$ という記号を使うことにする。非常に一般的には、閉じた系で通常の熱力学座標が E, \mathbf{X} のとき化学組成が $\tilde{\mathbf{N}}$ の平衡状態を作るために、実験者が用意しなくてはならない化学物質の量を \mathbf{N} は意味することとし、これを「物質座標」(materials coordinates) と呼ぼう¹³⁸。

$(E, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ が与える化学平衡状態は一義である (\rightarrow 4.3 (II)) が、この平衡状態でのような化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ が実現するかは状態を決めるためには知る必要がない。

操作変数としての \mathbf{N} は加法的な示量変数である。核反応を普通の化学は許さないから原子数の保存によって¹³⁹、たとえば、仕事座標が体積 V だけのとき、二つの系 (E, V, \mathbf{N}) と (E', V', \mathbf{N}') を合体して壁を取り除く操作を全体として閉じた断熱条件下で行なうと、出来上がる平衡状態は $(E + E', V + V', \mathbf{N} + \mathbf{N}')$ である。もちろん、 (E, V, \mathbf{N}) の状態の化学組成を $\tilde{\mathbf{N}}$ 、 (E', V', \mathbf{N}') の状態の化学組成を $\tilde{\mathbf{N}}'$ とするとき、平衡状態 $(E + E', V + V', \mathbf{N} + \mathbf{N}')$ の化学組成は一般に $\tilde{\mathbf{N}} + \tilde{\mathbf{N}}'$ にならないことに注意。

4.9 化学組成座標が加法的でない簡単な例

化学物質の二つの系の間での交換を許すとす。簡単のために二つの系は仕事座標としては体積しかなくそれは固定されているとしよう。反応としては 4.4 の (*) を例にとろう、系 I, II でそれぞれこの反応が生じ、それぞれが化学平衡にあったとせよ。ただ合わさるだけだから合わせた系の物質座標は加法的である: $N_A^I + N_A^{II}$ と $N_B^I + N_B^{II}$ になる (そして C についても $N_C^I + N_C^{II}$)。

では化学組成座標 \tilde{N}_A などについてはどうか。以下の具体的計算が示すように合体で出来上がった系の化学組成は $\tilde{N}^I + \tilde{N}^{II}$ ではない。このような化学組成が単純な和の状態は一般に化学平衡状態ではない。

これを理解するために初等化学に頼ろう。濃度について $[C]/[A][B] = K$ なる関係があり、今の場合、系 I, II での化学物質の濃度を (明らかな記法を使って) それぞれ a, b, c および A, B, C としよう。簡単のために I, II とも同じ体積同じ温度であるとする。結合前後で K は同じなので、問題は: $c/ab = K$ かつ $C/AB = K$ のとき平均濃度 について $[(c+C)/2]/[(a+A)/2][(b+B)/2] = K$

¹³⁸現時点での系の状態で $\tilde{\mathbf{N}}$ が決まっても、そのような系を用意するために準備すべき化学物質のモル数 \mathbf{N} はもちろん一義的でない。たとえば $A + B \leftrightarrow C$ ならば A, B, C 全部を適当に混ぜても A と C だけしか混ぜなくても同じ化学組成を、通常の熱力学座標が E, \mathbf{X} であるような平衡状態で、与えるようにできる。このことについて詳しくは 25.5 参照。

化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ に (数値的に) 一致するように \mathbf{N} をこの状態の物質座標として採用することも可能である。しかし、この状態に操作的に $\delta\mathbf{N}$ モルを加えたならば物質座標が $\tilde{\mathbf{N}} + \delta\mathbf{N}$ の状態はできるが、出来上がった平衡状態の化学組成はもちろん $\tilde{\mathbf{N}} + \delta\mathbf{N}$ では、一般に、ないことに注意。

¹³⁹これは定比例の法則や元素の保存で普通説明されるが、熱力学にとって、基礎化学から輸入される経験事実として扱われる。ただし、一般的に言って、あるものを分解したら常にある一定のものが現れるとき、それらが分解前のそのあるものの中にすでにあった、と考えるのが普通であり、巨視的世界では多分これはいつも正しい。しかし、われわれのスケールから大きく離れてもこれを信じていかどうかは問題であることを忘れてはいけない。

であるか？ もちろん，こんなことは特殊な場合にしか起こらない； $K = 1$, $A = 3a$, $B = 3b$, $C = 9c$ と置くと $[10/2]/[4/2][4/2] = 5/4 \neq 1$. つまり， $\tilde{N}_A^I + \tilde{N}_A^{II} \neq \tilde{N}_A^{I+II}$, etc.
要するに合体することで濃度が変わると困るのだ。

4.10 物質座標の意義

物質座標という量は今までの熱力学には (はっきりとは) 出たことがないので，それを導入する意義をここにまとめておこう。

4.9 で見たように，物質座標は加法的な量であるが化学組成座標は一般には加法的でない (もちろん示量量なので分割加法的ではある (→2.14)).

物質座標はその成分それぞれを独立変数とみなすことが許され，さらに普通の熱力学座標とも独立である。実験者が化学物質を δN だけ系に加えれば，その物質座標は $N \rightarrow N + \delta N$ と変化する¹⁴⁰。ただし， E, X と異なって，その値が現時点での熱力学状態を直接表すのではなく E, X と組み合わせられて始めて (→4.11) 現時点での熱力学状態を表す化学組成座標 \tilde{N} を与える。

物質座標は系が閉じている限り (便利か不便はさておき) 不変に選ぶことができる。

4.11 反応写像: R

N と \tilde{N} の関係は「反応写像」 R というものを導入することで記述できる。 R は物質座標が N である系が (E, X) のもとで達成する平衡化学組成 \tilde{N} を $R_{E,X}(N) = \tilde{N}$ として与える写像である。その存在は化学の原理 4.3 II が保証している。実験者が δN だけ化学物質を系に加えると (つまり系の物質座標を $N \rightarrow N + \delta N$ と変えたとき) $R_{E,X}(N + \delta N) - R_{E,X}(N)$ が系内での実際の化学組成の変化 $\delta \tilde{N}$ を与える。

閉じた系では物質座標は化学反応があっても不変に選べるが，化学組成 $\tilde{N} = R_{E,X}(N)$ は E, X に依存して変化する。化学組成は閉じた系では N が固定されているから独立変数ではない。

4.12 物質座標と仕事

3.10 にある通常の仕事座標の場合 (3.10) にならって，物質座標を準静的かつ可逆的に変化させる際のエネルギー変化を次の化学形式 (あるいは質量作用形式) (*chemical form, mass form*) で表す:

$$\zeta = \sum \mu_i dN_i. \quad (4.1)$$

¹⁴⁰ただし，後で見るように (e.g., 25.6)，物質座標の取り方は一義的ではない。だから，正確に言えば，「加法性を満たすように物質座標を決めることができる。」

ここで μ_i は化学物質 i の化学ポテンシャル *chemical potential* と呼ばれる¹⁴¹。仕事座標が一定に保たれているならば、準静的可逆断熱過程ではこれは完全形式である。つまり、 $\zeta = dE$ 。

しかし、物質座標と普通の仕事座標とを対等に扱っていいということは自明でない(→4.4-4.10)。これは熱力学では経験事実として確立されていなくてはなるまい。電気化学を介して普通の機械的工作と化学的工作は可逆準静的に相互変換可能であることがこの経験的裏打ちである。つまり、電解についての Faraday の原理と可逆電池の存在(→A.16, たとえば 26.6)がこれを可能にする。その説明はずっと後にする(→17.2)。

4.13 操作座標と熱力学座標

もしも、電磁気的工作、力学的仕事および化学的工作(いわゆる質量作用によるエネルギー変化→4.12)をまとめて扱うときは、一般仕事 *generalized work* と呼ぼう。このとき、仕事座標と物質座標はまとめて操作座標 *operational coordinates* と呼ぶことにし Y_i (まとめるときは \mathbf{Y}) で表示する。この名前を選ぶ理由は少なくとも原理的に、実験者が好きなように各座標を個々独立に操作できるからである。 \mathbf{Y} が化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ を含んでいないことに注意。

しかし、仕事座標と物質座標がひとまとめに扱われているからといって、それらの性格がかなり異なること(特に 4.7 (iii))を忘れないようにしよう。

熱力学を展開するための基本的変数は系の内部エネルギー E および操作座標だ。これらの集合 $(E, \mathbf{Y}) = (E, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ を熱力学座標 *thermodynamic coordinates* と呼ぶ。

4.14 可逆断熱的な物質座標の変化

化学形式 ζ (4.1) が操作的に意味を持つためには、物質座標の準静的可逆断熱的な変化が必要になる。そういう変化は化学物質の可逆な混合分離過程の可能性と可逆化学反応の可能性(→4.3)から可能になる。化学仕事と機械仕事の等価性は、Helmholtz

¹⁴¹初等的には化学ポテンシャルを熱力学から離れて導入するのが教育的である、という意見がある(たとえば, G. Job and F. Herrmann, Chemical potential—a quantity in search of recognition, Eur. Phys. J., **27**, 353 (2006))。このアプローチについては「圧力など熱力学と無関係に導入できるではないか」というのが一つの正当化である。しかし、もちろん、圧力は力学的な概念で熱力学とは無関係であるからそれでいいが、温度については、まともな導入は熱力学を使うのが最も自然であろう。さらに化学ポテンシャルは Gibbs によって熱力学的に導入された量であったから、このような正当化はかなり無理である。ただ、その意味、解釈として「物質が絡む変化の方向を決める量である」という紹介の仕方は直感的には有用であろう。

のように(→A.17), 化学反応は(古典)力学的な過程に過ぎないと力学的世界観に基づいて考える人々には当然のことであった。しかし, これは科学的証明とは言いかねる¹⁴²。

化学ポテンシャルを操作的に定義するには, 適切な半透膜でできた底を持つシリンダーとピストンを使う(より詳しくは17.5)。ここには問題になりうる点が二つある。

第一の問題は有名で半透膜(あるいは選択的透過膜)の実現可能性である: ある化学種だけを完全に分離するような膜は仮想的なものにすぎないから, そのような夢物語は理論から追放すべきである¹⁴³。しかし, 選択的透過膜というものは4.3に述べられた可逆過程(I)を表現する記号なのだ。例えば分離過程は(適宜理想化された)可逆クロマトグラフィーや分離カラムによる蒸留など使えばできることである。

第二の問題は有限の量の化学物質を系と外界の間で断熱的にやりとりするにはどうするか, という問題である。つまり, $dE = \sum \mu_i dN_i$ をどう実現するかということだ。仕事座標が体積だけの場合が図4.1に説明してある。処方は簡単ではないから以下でこういうことを使うことはない。実際的に出てくるのは温度圧力一定条件のもとでの物質のやりとりであり, それは後で見る(→17.5)。

Fig. 4.1 (原理的に可能な)断熱可逆的な化学物質のやりとり

赤の濃淡はある特定の物質の濃度を表現している。

A: 系に何をどのくらい加えるかはわかっているものとする。ある純粋な化学物質が丸い容器に入っているとす。この容器は仕事の交換を許さない透熱壁でできているとする。したがって, 系と容器は同じ温度にあって全体として断熱壁で囲まれているとする。

B: この容器を系の中に埋め込む。この操作の間仕事座標(今の場合 V)を適当に準静的に制御し内部エネルギーは変わって構わない。

C: 丸い容器の体積を適当に制御して内外の加えようとしている化学物質の化学ポテンシャルを同じに保つ。この時 E は変わって構わない。

D: そこで容器の壁を選択透過膜に取り替える。

¹⁴²《古典力学と化学はいかにかけ離れているか》1922年ゲッチンゲンでBohrは散歩中にHeisenbergに語った古典論で化学は説明できないことが量子論の動機であったという話はA.17の脚注で触れたが, Bohrは彼の話, 物質の安定性は, 古典力学の因果法則と相容れないものであり, この矛盾こそ彼を悩ませ続けてきたのだ, と締めくくっている。

¹⁴³批判的な人々にはこのコメントはもっともに聞こえるかもしれないが, これは標準的化学熱力学の教科書のいつもの仮定「化学反応はいつでも好きなときに平衡熱力学を損なわずに凍結できる」に比べれば可愛いものである。それどころか以下に説明してあるように, まったく問題のない略記法とでもいうものだ。

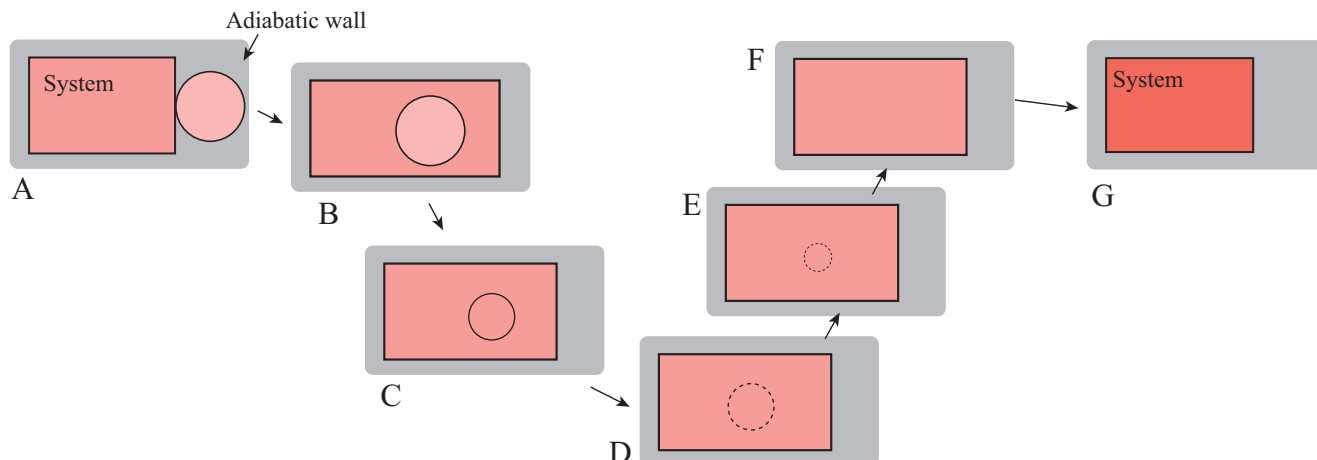


Figure 4.1: (原理的に可能な) 断熱可逆的な化学物質のやりとり

E-F: ついで、容器の体積を適当に変えながら内容物を準静的に系に押し出す。

G: 最後に、系の仕事座標を初期値に可逆準静的にもどす。

こうして、系の仕事座標を変更することなくある選ばれた化学物質は準静的可逆断熱的に系に加えることができる

4.15 なぜ通常の教科書に物質座標と化学組成座標の区別が出てこないか

これは Kirkwood-Oppenheim あるいは田崎の教科書から明らかかもしれない。一言で言えば、 \mathbf{N} と $\tilde{\mathbf{N}}$ の区別が必要な状況は明白に避けているからだ。つまり、化学物質が加えられるとき (つまり、実験者が操作をする時) 化学反応はまったく生じてないと仮定されている。他方、化学反応が生じ実験者の直接的介入なしに化学組成が変化するときには、系は閉じているとされている。よって、前の場合には \mathbf{N} だけが要って後の場合には $\tilde{\mathbf{N}}$ だけが要る。

従来の化学熱力学では、化学反応が生じるような系には 4.2 に見たように、「いつでも好きなときに反応を凍結できる」ことが要請されている。反応が凍結している間は、化学物質の量はわれわれの物質座標のように扱われている。したがって、たとえば E の凸関数性が成り立つ。その結果、平衡熱力学の変分原理が普通通り成り立つ。

しかし、従来の化学物質の量の表現では (つまり、われわれの化学組成座標では) E の凸性は成立しない (たとえば 4.9 参照) から、通常の変分原理は成り立たなくなる。

しかし、はるかに深刻なのは、後に見るように、従来の化学量の表現では化学反応がある場合熱力学の第二法則がうまく表現できていないことである。

5 熱力学空間 — 準備 IV

5.1 熱力学座標で区別できる状態が平衡状態

では、ある系の熱力学座標 $\{E, \mathbf{Y}\}$ (→4.13) を使えばわれわれ巨視的観測者に区別できる状態はすべて区別できるか？ もちろん、そんなことはない。そもそも、内部エネルギーに示量的な変化 (つまり熱力学極限でも内部エネルギー密度に変化) を生じないような変数はわれわれに識別できても考慮の対象ではない (→3.10)。たとえば、系 (加法的な系である →2.11) の3次元的な形は van Hove 的な形を保つ限りどうでもよい。あるいは二つの相が共存しているときその配置がどうなっているかはどうでもよい。

巨視的に観測できる量ならもっとほかにもある、色とか匂いとか叩いたときにする音とか…と考える人もいるだろう。確かにその通り。しかし、他の仕事座標と独立に色とか匂いを変えられて、しかも系のエネルギー密度が変化しない限り、熱力学では考慮しなくていい。

正確に言うと、熱力学的状態 *thermodynamic state* は巨視的にはいろいろ区別できるかも知れない状態の熱力学座標による同値類: つまりすべての熱力学座標が一致する平衡状態を同一視してひとまとめにしたものことだ¹⁴⁴。熱力学は平衡状態の変化というよりは熱力学的状態の変化に焦点を当てる。しかし、熱力学的状態と平衡状態を詳しく区別するようなことはしない。

5.2 熱力学空間

ある (単純な¹⁴⁵) 系の熱力学座標によって張られた空間をその系の熱力学空間 *thermodynamic space* (あるいはもっと丁寧に、熱力学的状態空間) とよぶが、5.1にあるように、その系の異なった平衡状態は必ず熱力学空間の別の点に対応する。

熱力学空間で解析学が自由に使えるためには適当な位相を入れる必要がある。座標は異なった示量量なので物理量としての次元が違ったりしているが、すべてエネルギーに換算して測ることができるので、熱力学空間は通常の Euclid 空間、つまり

¹⁴⁴対称性が自滅する相変化の場合、たとえば Heisenberg モデルの場合のように磁化の方向が異なった無数の相が生じうるが、これらは熱力学的には区別できないことに注意。色の違いのようなものである。熱力学的にはこの場合強磁性相としては一相しかない。

¹⁴⁵ただしこの概念は単純系に限られたものではない。複合系の場合はその熱力学空間は構成単純系それらの直積あるいはその (便宜のためなどで) 簡約したものだからいちいち論じない。

普通の内積や長さの定義された線形ベクトル空間¹⁴⁶と考えていい。

5.3 熱力学座標は特権的な変数の組である

ある系の熱力学座標はその系の平衡状態を記述する、次の特徴を持った特別な (特権的な) 変数の組である:

- (1) 熱に関係しない巨視的物理・化学で記述かつ操作できる示量変数の組である。言い換えると、それらを記述したり測定するために熱力学が要らない変数である。
- (2) (定義により →5.1) 熱力学的状態を熱力学的に一義的に指定する変数の組である。

5.4 状態量, 状態関数

ある系の平衡状態が決まるとその観測値が決まってしまう量を状態量という。その値は考えている平衡状態がいかんにして実現されたかということに一切依らない。

状態空間中の領域を定義域とする関数を状態関数という。つまり熱力学座標を変数とする関数を状態関数というのである¹⁴⁷。状態関数で表現される量が状態量だ。

当然ながら、状態量の関数は状態関数であり、状態量である。したがって、状態量が熱力学座標を独立変数とする関数でなくてもいい。たとえば、温度や圧力は基本的熱力学量ではない(→3.8)が、状態量であるから、温度と圧力の関数も状態量である。

5.5 熱力学的密度と場

熱力学の基本変数は示量変数であり(→3.2), その結果、熱力学に出てくる変数は示量変数と示強変数だけになる(→3.2)と述べたが、理論家は熱力学的極限(系の大きさ無限大の極限)を好むということも述べた(→2.15)。その極限ではすべての示量変数は発散して意味をなさない。したがって、単位体積当たりの示量量、つまり熱力学密度 *thermodynamic densities* で平衡状態を記述することとなる。密度は示強性の量なので、元からあった共役示強量(→3.2)は熱力学的場 *thermodynamic fields* と呼ばれる。つまり、熱力学極限をとった後の熱力学は密度とそれと共役な熱力学的場を正式な変数として記述されることとなる。

¹⁴⁶あるいは、これと位相同値な距離の入ったベクトル空間ならなんでもいい。

解析の基礎的部分を固めるのに、コルモゴロフ、フォミン(山崎三郎訳)「関数解析の基礎」(岩波書店 2002)に勝る本はない。

¹⁴⁷ただし、熱力学空間の点と同一の熱力学座標値を持つ状態は平衡状態とは限らない(→6.1)から、ここの話は平衡状態に限定した話である。

われわれの大きさの物体は有限ではあるが、熱力学的極限に十分近いのが普通である(いろいろな密度は熱力学極限の場合の値と実際上同じ値をとる)。実用的な熱力学では、密度で考えるより本来の示量変数を扱うのがはるかに便利なので¹⁴⁸、以下でも多くの場合密度を前面に出す事はしない。

5.6 平衡状態集合全体の形

ここまでで考えている系について熱力学座標(→4.13)を導入して、熱力学空間(→5.2)を設定した。考えている系に許される平衡状態の全体 \mathcal{E} は熱力学空間の全体を占めるとは限らない。それはどんな形をしているだろうか？単連結(→5.7)でなかったりすると困る¹⁴⁹。そこでまず \mathcal{E} の様子(トポロジー)を調べよう。

先の方で見るように、熱力学では連続曲線で熱力学空間の2点が結ばなくてはいろいろ困るから、平衡状態の全体 \mathcal{E} は弧状連結であって欲しい。さらに \mathcal{E} に穴が開いていて(→図5.1)、ある平衡状態ペアを結ぶ二つの連続曲線が \mathcal{E} の中での連続的変形でお互いに移り変われないとすると状態量と普通考えられているものが状態だけでは決まらなくなる(来歴による)かもしれないのでまたまた不便になる。こういうことが起こらないことをまず保証しておこうというのが本節の前半である。

注意 熱力学では後で見るように極限を取ったとき、極限の状態が実現するとは限らなかったり(たとえば、 $T = 0$ の状態)あるいは熱力学座標が無限に大きな極限などが考えられるから、 \mathcal{E} は開集合であると考えられるかもしれないが、そうとは限らない(例えば、系の体積が容器で制限されている場合)。

5.7 トポジカルな用語解説

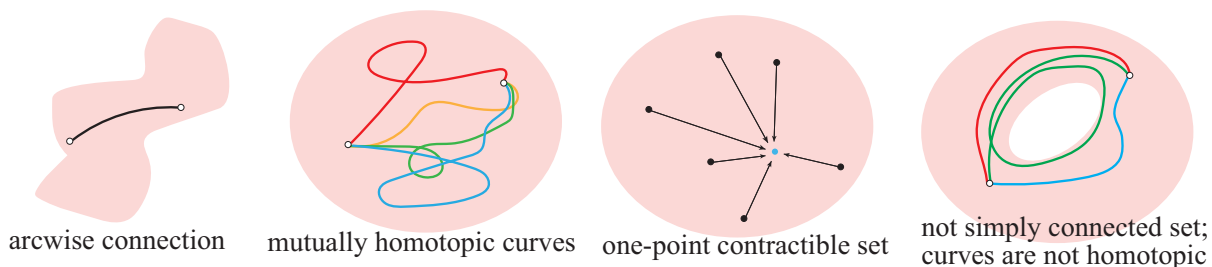


Figure 5.1: 弧状連結, ホモトピー, 一点可縮, 単連結

¹⁴⁸たとえば体積だけを変えろという操作を密度で表現するのは楽でない。

¹⁴⁹たとえば Maxwell の関係 9.12 のご利益がなくなる。

《連結》ある開集合が連結であるとは、それが共通部分を持たない二つの開集合に分割できないことである。ある(開集合とは限らない)集合が連結であるとは、その集合と共通部分は持つが互いには共通部分を持たない二つの開集合でその集合を被えないことである。

《弧状連結》ある集合が弧状連結であるとは、その集合の任意の二点をその集合内にある連続曲線で繋ぐことができることである。連結性は弧状連結性を意味しない¹⁵⁰。

《単連結》ある集合が弧状連結かつ局所弧状連結¹⁵¹であるとする。その中の任意の連続閉曲線を連続変形で一点に縮められる(もう少し数学の言い方に近づけると、集合中の任意の連続閉曲線が一点とホモトピックである)とき、集合は単連結であると言われる。

《ホモトピック》連続曲線 $f(t): t \in [0, 1] \rightarrow \mathcal{E}$ が別の連続曲線 $g(t): t \in [0, 1] \rightarrow \mathcal{E}$ とホモトピックであるとは、 t だけでなくもう一つ別のパラメタ $s \in [0, 1]$ に依存する連続写像 $F(t, s): [0, 1] \times [0, 1] \rightarrow \mathcal{E}$ で $F(t, 0) = f(t)$, $F(t, 1) = g(t)$ となるようなものが存在することである。要するに、 f のグラフを g のグラフに連続的に、 \mathcal{E} から出ることなしに、変形できるとき二つの曲線はホモトピックだということである。

《一点可縮》(one-point contractible) ある集合 S がその中の一点 P とホモトピックであるとき、その集合は一点可縮であると言われる: もしも、 $F(x, t): S \times [0, 1] \rightarrow S$ なる連続関数で $F(x, 0) = x$ および $F(x, 1) = P \in S$ を満たすようなものがあるならば S は一点可縮である。要するに、連続変形で一点に縮められることである¹⁵²。

5.8 いろいろな平衡系

今から考える話は、ある系の熱力学空間においてその系に許容される平衡状態の全体の集合 \mathcal{E} の性格を考えるための準備である。

先に「単純な系」(→2.10)を導入し、同じ箇所でも複雑な平衡系を考えることができる、と述べた。ここでは、簡単のために、単純系はすべて空間的に一様な平衡状態にあるものとしておく。

単純な系を二つ集めて(図 5.2A)一つの系と考えれば(図 5.2B)、たとえその間になんの相互作用がないとしても、出来上がった系(図 5.2C)は、平衡状態の定義あるいは特徴づけから(→2.8)、平衡状態にある。これは複合系を作ったことになってい

¹⁵⁰たとえばシンガー/ソープ「トポロジーと幾何学入門」(培風館, 1976; 原著 1967)の p54 に反例がある。この本くらいは読んでおこう。

¹⁵¹つまり、そのいかなる開部分集合も弧状連結だということ。

¹⁵²その集合の中の任意の閉曲線が一点に縮められることは別の話である。単連結だけでは十分でない。たとえば2-球面 S^2 を想起せよ。

る。

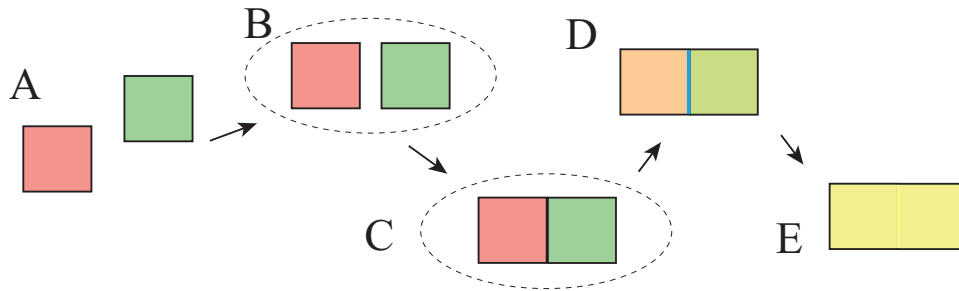


Figure 5.2: Various states of a compound system

図 5.2 単純系を組み合わせて複合系が作れる。できた複合系はもとの単純系の間でやりとりされる操作座標を変えることでいろいろな平衡状態であり得る。

A: 二つの別々の状態にある単純系。

B: この二つの単純系を一つの系の部分系と見ることは無論可能である。

C: この二つの単純系を壁を介して結合しても、壁がそれぞれの系を孤立させるようなものなら何も状態としての変化はない。

D: ここで隔壁の性質を変えて (あるいは異なった性質を持った壁と取替えて 2.1) ある操作座標の、ある時間内での、あるいは未来永劫の交換を許せば、複合系のある平衡状態が得られるだろう。

E: さらに制限を緩め、ついには壁を撤廃することもできる。たとえば、元の系が同じ物質でできていればより大きな単純系ができるだろう。

できた複合系の二つの部分を壁を介して接しても (図 5.2C), 壁がもとの単純系を孤立させるようなものならば、複合系の平衡状態に変化はないが、これは一つの系の中にすべての相互作用を遮断する隔壁を挿入した系と考えることもできる (図 5.2C)。ここで隔壁の性質を変えて (あるいは異なった性質を持った壁と取替えて) 操作座標の一部である示量量のやりとりができるようにして十分長い間経つと全体としてのある平衡状態に落ち着くだろう (図 5.2E)。こうして初めの単純系の二つの平衡状態の「内挿的」な操作座標を持った平衡状態を作ることできる¹⁵³。

¹⁵³《壁についての要請》 こういうことができるというのは理論的には要請である。つまり、熱力学を公理化すれば壁についての「公理」として要請しなくてはならない。はっきり書けば

「系の各熱力学座標あるいはその任意の組み合わせだけの交換を許すような壁が存在する」ことを仮定する。これからわかるように、通常の熱力学の原理などと言われるもののみを仮定しただけでは到底まともな理論はできない。

壁は、示量量を交換する以外の効果としては、その存在は物理的には局所的効果のみを持つ。しかし、相変化を知っている読者は、たとえば Peierls の議論 (たとえば Y. Oono, *Perspectives on Statistical Thermodynamics* (Cambridge, 2017) p419 and Q32.4 on p430 を見よ) を引用して異を唱えるかもし

ここまでの議論では、当然ながら、一定の環境に放置された系がある平衡状態に到達することを前提にしている(→2.9)ことを確認しておこう。以下では一々こういうことは述べない。

5.9 平衡状態の全体 \mathcal{E} は熱力学空間の (実質的に) 凸集合である

5.8 では系 A と系 B が同じ熱力学空間を共有している必要はないが、ここではその共有を仮定する。

平衡状態の全体が \mathcal{E} である二つの系 A, B を用意する。A の熱力学座標を (E^A, \mathbf{Y}^A) , B の熱力学座標を (E^B, \mathbf{Y}^B) としよう。ここで \mathbf{Y} は操作座標 (→4.12) (\mathbf{X}, \mathbf{N}) である。それらを図 5.3 にあるように、ある比率でつぎ合わせて複合系を作る。ついで隔壁を除いて平衡になるに任せる。

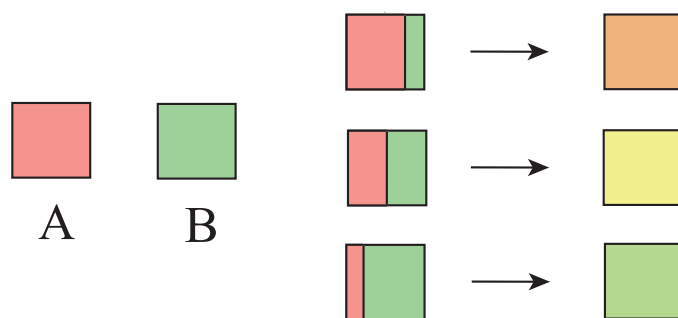


Figure 5.3: 内挿状態の生成

ここで操作座標 \mathbf{Y} がすべて加法的(→2.14)であれば¹⁵⁴, 物質座標とエネルギーは加法的であるから, 図 5.3 から明らかなように, $\lambda \in [0, 1]$ として, A と B の適当な比率での接合で熱力学座標が

$$\Lambda = (\lambda E^A + (1 - \lambda) E^B, \lambda \mathbf{Y}^A + (1 - \lambda) \mathbf{Y}^B) \quad (5.1)$$

である任意の内挿状態を熱力学座標の示量性から生成可能であることがわかる(できた系が空間的に一様でないかもしれないが平衡には達する). A, B が平衡状態なら Λ も平衡状態である. $A, B \in \mathcal{E} \Rightarrow \Lambda \in \mathcal{E}$ なので, \mathcal{E} は凸集合(→5.10)である.

したがって, 特に, 平衡状態の二点を \mathcal{E} の中で繋ぐ曲線はすべてホモトピック(→5.7 の用語解説)である. さらに \mathcal{E} は一点可縮である. したがって, \mathcal{E} の上の閉形

れない. しかしながら, この場合のような秩序変数の変化はエネルギー的寄与がないから(→23.7)熱力学に関係しないのである.

¹⁵⁴分割加法性では不十分なことに注意

式は常に完全である (→9.13).

つまり、物質座標は加法的なので¹⁵⁵、仕事座標さえ加法的ならば \mathcal{E} は凸集合である。

しかし、仕事座標がすべて加法的である事は保証されないだろう (ただし、多くの場合、体積 V だけが仕事座標として現れ、体積は加法的なので以下の議論は無視していい)。図 5.3 で考えるとして、 A と B の「線形内挿状態」 Λ は、一般に実現しない。そこから加法性が成立しない分ずれた状態 ' C ' に至る。内挿状態 Λ と「真の」状態 ' C ' の関係は通常一対一連続 (つまり、同相) と考えられる。 \mathcal{E} は線形内挿状態の集合にある同相写像を施したものになる。 \mathcal{E} が凸集合であるかどうかは以上ではわからないが、線形内挿状態の集合は凸集合であるから、 \mathcal{E} は凸集合と同相で、特に一点可縮である。

注意 しかし、加法的でない仕事座標が従来の教科書で論じられることはない¹⁵⁶。そこで本書では、以下、 \mathcal{E} は凸集合であるとする (→5.10)。しかし、時々、そうでないこともあることへの注意喚起をすることはある。

5.10 凸集合

Euclid 空間における集合が凸であるとは、その集合に含まれる任意の二点を結ぶ線分上の任意の点がまたその集合に含まれることを言う (図 5.4)。

二つの凸集合の共通部分はまた凸集合である。

二つの凸集合の直積はまた凸集合である。したがって、複合系の平衡状態の全体も凸集合である。

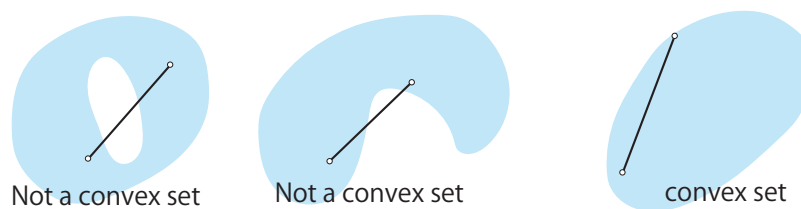


Figure 5.4: 凸集合はその集合に含まれる任意の二点を結ぶ線分も含む。

5.11 凸性と熱力学座標の選択

¹⁵⁵しかし、すべての化学熱力学の教科書が採用している変数 \tilde{N} は加法的でないことに注意。この困難は、普通、化学反応をいつでも好き勝手に止められると仮定すると解消する。

¹⁵⁶皮肉なことに、化学組成変数 \tilde{N} を除いては。

化学物質の量の表現からわかるように，平衡状態全部の集合 \mathcal{E} の凸性は変数の取り方に依存する．この点は Lieb and Yngvason の p33 で強調されている：“it is essential to note that the convex structure depends heavily on the choice of coordinates for” the thermodynamic space.¹⁵⁷ したがって，化学物質の量をいかに記述するか彼らの体系でも論ずべき問題であったのである．

5.12 \mathcal{E} のトポロジーを系の分割から議論できるか？

5.9 で \mathcal{E} の性質を，異なった平衡状態の結合を通して調べた．これに対して，清水さんの熱力学では二つの勝手な平衡状態を結合することに由来する「ダイナミックな変化を避けるために」5.9 に出てきた Λ から出発してそれを二つの状態に分割する．清水には流石に \mathcal{E} の凸集合性についての説明が 5.4 節にある（記号を本書に合わせると）：「合体してから適当な大きさに分割すれば， E, \mathbf{X} の値がこれらの中間の値の系を 実際 に作れる．ゆえに E, \mathbf{X} で張られる状態空間は凸集合である．」清水さんの加法性は分割加法性なので，変数の数学的な意味での加法性は一切保証されていないことに注意．そこで，「合体してから適当な大きさに分割すれば， E, \mathbf{X} の値がこれらの中間の値の系（線形内挿系）を 実際 に作れる」保証はない．つまり，凸集合性の論証にならない．[実際に上に注意したように仕事座標すべてが加法的である保証はない．そのため \mathcal{E} は一般に凸集合ではないのであり，そこを定義域とするいかなる関数も凸関数ではありえない．加法性のない変数があれば凸性はない．]

「加法性」を数学的な本来の意味に解釈するとすれば，加法的でない変数が存在しない場合，清水さんの主張「合体してから適当な大きさに分割すれば， E, \mathbf{X} の値がこれらの中間の値の系を 実際 に作れる．ゆえに E, \mathbf{X} で張られる状態空間は凸集合である．」はほとんど正しい（著者がただ言い足りないだけだろう）；正確に言うと，「あいだの値」の系が作れるだけならば， \mathcal{E} の単連結性さえ保証されない．「中間の値すべて」の系が作れることを保証しなくてはならない．ここで「すべて」は数学的な意味でのすべてであって，物理的に実現可能な状態すべてという意味ではない．後者ならば \mathcal{E} の形が前提になるから何も言えない（ \mathcal{E} の単連結性さえ保証されない → Fig.5.5）．

¹⁵⁷E. H. Lieb and J. Yngvason, “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics,” Phys. Rep. **310** 1 (1999). ついでながら，その p7 には次のようにある：“It is well known, as Gibbs (1928), Maxwell and others emphasized, that thermodynamics without convex functions may lead to unstable systems.” “In our treatment it (= convexity) is essential for the description of simple systems.”

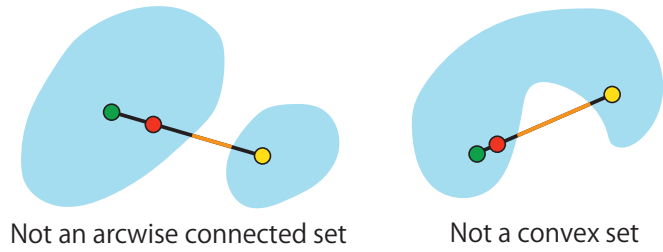


Figure 5.5: 加法性を要請しても \mathcal{E} のトポロジーについて大したことは言えない. 赤の状態は緑と黄色の状態を加えた結果である. ここで緑と黄色の状態の範囲を \mathcal{E} が凸集合でなくても選ぶことができる. もしも緑と黄色の状態があらかじめ与えられているならば, Λ は緑と黄色の状態をつなぐ線分上のいかなる点にも対応しうるから, 図のオレンジ色の線分上にもきてよい. したがって, \mathcal{E} は凸でなくてはならない.

6 準静的過程 — 準備 V

6.1 熱力学空間の中の点はどういう状態を表すか

5.3には、ある単純系の熱力学空間の点 (E, \mathbf{Y}) はただか一つの平衡状態に対応すると書いてある。しかし、ある系のある状態の熱力学座標が (E, \mathbf{Y}) と一致するかその近傍にあるとしても、その状態が平衡にあるとは限らない¹⁵⁸。熱力学空間の点 (E, \mathbf{Y}) の座標値が実現することは平衡状態以外のいろいろな状態でも可能である。たとえば一成分気体の熱力学座標は (E, V) であるが、ある状態のエネルギーと体積が (E, V) に一致するからと言ってそれが (E, V) できまる平衡状態であるとは限らない¹⁵⁹。中に気体の流れがあるかもしれない。したがって、熱力学空間内の連続曲線で表現できる過程が準静的であったり可逆であったりする保証は一般的にはない。複合系になると状況はさらに込み入ってくる。

そこで、混乱を最小限に抑えるために、平衡状態のほかに、準平衡状態というものを以下で導入する。

6.2 準平衡状態、単純系の場合

単純系 (\rightarrow 2.10) の状態 P でその熱力学座標の観測値が確定して (つまり、熱力学空間内に確固とした位置 P を占めていて)、しかも

- (1) P の十分近い近傍¹⁶⁰ に存在する同じ系のある平衡状態 R を実現する環境 \mathcal{B} , つまり考えている系を \mathcal{B} に放置するとその状態が平衡状態 R になるような環境があり、さらに
- (2) その環境 \mathcal{B} に状態 P にある系を放置すると平衡状態 R に至るような状態を準平衡状態 *quasiequilibrium state* と呼ぼう。

つまり (図 6.1), 状態 P は平衡状態ではないかもしれないがそれに熱力学座標値が十分近い真の平衡状態 R があって、しかも R が自然に保たれる環境条件 \mathcal{B} の下に

¹⁵⁸ここで、考える状態を全て平衡状態に限定しておけばここで考えているようなややこしいことがなくていいのではないかと?しかし、熱力学空間全体が平衡状態で占められる保証はない (つまり、一般的に言って、 \mathcal{E} が全空間であるわけではない)。したがって、各点が平衡状態であるかどうかいちいち区別しておかなくてはならない。この面倒を避けると、各点が平衡だとは言えないからここにあるように非平衡状態も表しうることを受け入れなくてはならなくなる。

¹⁵⁹もちろん、いうまでもなく多くの非平衡状態は熱力学空間の中に納まらない。

¹⁶⁰数学的には「すべての近傍に含まれている」ということで、今の場合は $R=P$ でも構わない。インフォーマルには「限りなく近い」であるが、実際には「差を無視していいくらい小さい」ということで、場合場合で違っていい。

P 状態の系を置くときそれが R 状態に漸近するならば、P を準平衡状態と呼ぶのである。

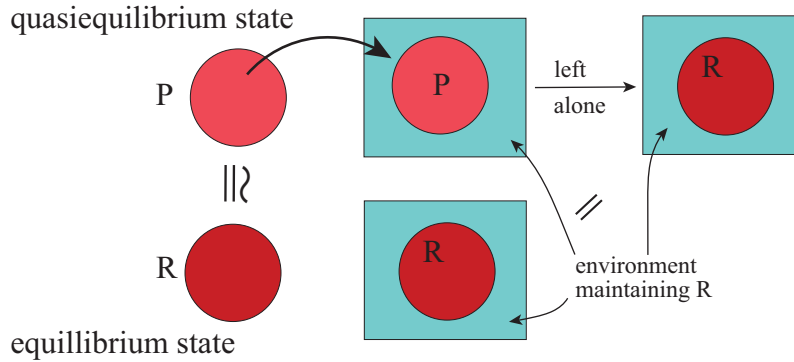


Figure 6.1: 準平衡状態，単純系の場合

単純系で環境との mismatches のせいで状態 P が関与する状況で不可逆変化が生じるとする。たとえば，魔法瓶に入った熱いコーヒーが居室に置いてあるとしよう。上等な魔法瓶なら中のコーヒーの状態 P はほとんど一定であり，その温度と同じ恒温槽 B に浸かっているならばそれは本当に温度一定の平衡状態 R である。つまり，居室に置いてある魔法瓶に入った熱いコーヒーはだんだん冷えていくから本当の意味では平衡状態にはないが，準平衡状態として熱力学空間の状態 R とほぼ重なって位置する。

6.3 複合系については準平衡状態を定義しなくていい

準平衡状態を導入する理由は熱力学を適用できる過程に対応する熱力学空間中の経路を特徴付けるためだ。特に始めと終わりの平衡状態の間での状態量の変化を熱力学的に計算できる経路を特徴付けるためだ。すぐわかるように，このような計算が可能かどうかは，対象にしている系が環境や他の系と相互作用しているようがいまいが，その系の経路上での状態のみで決まる。そこで如何なる複合系もそれを構成する単純系を別々に考えればいいのである。よって準平衡状態を複合系の場合にわざわざ定義しなくていい。

6.4 準静的過程

過程の各時点において，系の状態（周りはさておいて）が準平衡状態 (\rightarrow 6.2) にある

とき、それを(その系について¹⁶¹)準静的過程という¹⁶²。準静的過程に沿った系の変化にはその各点で熱力学が適用できる¹⁶³。大雑把に言えば、系が環境と相互作用して変化していく場合には、過程途上の各点で系が変化の原因である環境との相互作用を遮断すれば熱力学座標がほとんど同じ平衡状態に落ち着いてしまうような状態を繋いでいく過程が準静的過程である、

その定義上、準静的過程というものは着目している系について言われることである。なぜなら準静的過程ではその途中の系そのものの状態が準平衡状態かどうかだけが問題だからだ。たとえその系が他と相互作用していて、その「他」が平衡になくても、あるいはその「他」とは平衡の関係になくても、それは知ったことではない。

大雑把に言って、少なくとも単純系については、過程が十分ゆっくりと進行するならば、系そのものにとっては過程は準静的である¹⁶⁴。複合系ではこう簡単ではない。

注意: しかし、準静的過程は単に十分ゆっくりの過程というわけではない。歴史的には、A.6にあるように、散逸を避けるというのが準静的過程を特筆する動機だからただ「ゆっくり」と準静的を同一視してはいけないのだ。

6.5 準静的過程の「物理」

準静的過程のアイデアは既に触れたように水力機関の理論で現れ(→A.6)、Carnotもその可逆エンジンの理論でこのアイデアを無限小の速度で変化する過程として踏襲した(→A.7)。それはその時代のフランスにおける解析学の普及に裏打ちされて容易に受け入れられるアイデアであった。

巨視的観測は空間的に小さく時間的に速いゆらぎ(→2.5)を多数の法則に基づいて無視する観測である。つまり、巨視的測定誤差はゆらぎの分散より十分大きな観測である。ゆらぎは無視するからと言ってなくなるわけではないが、ある向きに偏るわけではない(平均はゼロ)。しかし¹⁶⁵、外から駆動することで、このゆらぎを一方向にずらすことが可能である。こうして、数学的な無限小でなく、有限だが十分小さな速度で事実上準静的過程は実現可能なのである。

¹⁶¹系の環境がどうあろうと、またそれと系との関係がどうあろうと、「準平衡状態」の定義は系だけで決まっていることに注意。したがってその系について準静的過程であるかどうかとも周りとの関係なしに判定できる。

¹⁶²注意:「準静的過程」の定義は本によって異なりうるから注意。全過程において系も環境もここで言った意味で準平衡状態にありしかも系と環境が平衡にあるときのみを準静的と言っている本は多い。そして準静的過程を用意すれば熱力学が使える、という言い方をするが、系と環境がそれぞれ準静的で、しかし、互いに平衡にないときでも熱力学は使えるので(たとえば14.12)、このような定義はよくない。

¹⁶³もちろん、始点と終点が平衡状態にあれば始点と終点の状態量の差を熱力学を使って計算することは常に可能であるが、ここで言っているのは、与えられた準静的過程なら刻々それに沿って、その上のどの点の状態量も熱力学で計算できる、ということである。

¹⁶⁴これは過程が逆行可能であることを意味してはいない。

¹⁶⁵以下の議論の本質は大野公一「基礎から学ぶ熱力学」(岩波書店, 2001) p88 に書いてある。

これは、ゆらぎの立場で考えると、大きなゆらぎをつなぐことで巨視的変化を準静的に作る
ことができる、ということ、もう少し数学的な言い方をすると大数の法則からのずれ、大偏差
で理解できる範囲で系を駆動することで準静的過程は実現できるということだ¹⁶⁶。

6.6 可逆準静的過程

環境も準平衡状態にあって、環境と系を合わせて複合系とみなしたとき、それも準
平衡状態にあるとみなせるならば¹⁶⁷上に述べたように、その過程は逆行可能であり、
特に可逆である。

6.7 可逆過程，準静的過程，無限小過程

可逆過程，準静的過程，変化が十分ゆっくりな無限小過程の相互に，直接的な論理
的關係は，一般的には，ない．この項目では，まだ説明していない概念も使うが，一
応の注意をまとめておく．

(1) 準静的過程とは，系の状態が準平衡状態(→6.2)にある過程である．これは操作
座標を変化させるとき，いわゆる「摩擦」がないならば，ゆっくりした過程の極限で
実現可能であることは仕事についてはすでに考えた(→3.11)．物質座標については
多少の注意は要するが仕事座標に準じる．熱の移動については 14.11.

(2) 系の操作座標あるいはその共役量の変化がゆっくりであっても可逆とはかぎらな
い．徐々に冷めていくコーヒーのような話を仕事座標についても実現することがで
きる．ガスボンベにピンホールがあるような場合である．体積 V のボンベ内に入っ
ている気体にとっては，状態はほとんど一定で，圧力 P も目に見えて変わることは
ない．しかし，出て行く気体にとってはその体積は極めて小さなものから「世界全
体」になるから変化は，微小ではない．

これとほぼ同じだが圧力の異なった気体の入った二つの容器がピンホールを介し
て繋いであるときは各容器はいつも準平衡状態にあるから，それぞれの変化は準静的
であるが全体としては平衡にないので一体の系にとっては準静的変化ではない，つ
まり準静的な変化をしている部分系からなる複合系の準静的でない変化の例である．

(3) いくら変化が系全体に比して小さくても，変化そのものが激しい(コントロール

¹⁶⁶平衡統計力学の(実はほとんど Einstein 流の熱力学的ゆらぎの理論であるが)揺動応答関係
fluctuation-response relation を知っていればごく自然な考え方であろう．YO, *Perspectives on sta-
tistical thermodynamics* (Cambridge UP, 2017) 参照

¹⁶⁷複合系についての議論をまともには書いてないが，構成単純系の間でやり取りされる量について，
それらがほぼ平衡にあること(やり取りされる示量量の共役変数の落差が小さいこと)とすれば良い
ので一般論はここに書かない．

されてない) ならば変化は系にとって準静的であり, 無限小変化であっても, 可逆とは限らない. 火薬を微小部分に分けて爆発させて行くような過程を考えれば, こういうことは容易に想像できるだろう. 気体が入った容器にピストンがついていて, 外は真空とする. このとき, 気体の体積を $V \rightarrow V + dV \rightarrow V + 2dV \rightarrow \dots$ というようにピストンを段階的に引き抜くとする. これは気体の自由膨張なので非可逆である. つまり無限小変化でも不可逆である¹⁶⁸.

6.8 熱力学はどうして役に立つのか?

この世界はほとんど常にすべてが非平衡状態にあるが, 熱力学は平衡状態しか扱わない. それなのになぜ熱力学はいろいろと役に立つのか? それは,

- (i) 平衡状態はその来歴によらない (\rightarrow 2.8).
- (ii) 平衡状態をよい近似で実現することができるからである.

特にある変化が起きる過程の出発の状態 S は時間的に一定の状態であり, また目指す状態 F もそのようなものであることが普通なので, それらを平衡状態と見なすのはしばしば悪い近似ではない. そこで考えている過程で状態量 (\rightarrow 5.4) がどのように変わるかは, 状態 S から F にいくときに実際に生じた過程がなんであるかまったく知らなくても, S から F に行く熱力学空間の中にある好都合な曲線を一つ工夫できれば求められる. この曲線に沿った過程は可逆準静的 (\rightarrow C.5) に実現できる. とにかく, 熱力学空間の中で始点と終点の平衡状態を結ぶ便利な可逆準静的過程が工夫できれば, 実際に生じる過程に関わらず, その二点間での状態量の変化が計算できる (簡単な例は 11.12 にある).

¹⁶⁸ここで気体についての変化は準静的であるし, 環境にとっても多分そうだろうが, この間に平衡関係は成り立っていないので全体としては可逆でないのである.

7 熱力学の‘第一法則’

7.1 符号の約束

系に (通常の意味で) エネルギーが加えられるとき, たとえば, 読者が系に仕事をしてくたびれるとき, 系は+ (プラス) のエネルギーを君から受け取り, 君は系から負 (-) の仕事を受け取るという.

今後, すべての示量的な量の変化について, 系が通常の意味でそれを受け取るとき+の量が入り, 系が通常の意味でそれを失うときは-の量が入る, と代数的に符号を約束する.

つまり, 系を中心にものを見る. [Clausius の当量 (→A.11) とは出入りの符号の約束が逆であることに注意.]

7.2 いわゆる熱力学の第一法則

A.9 で, Mayer と Joule の仕事によって, エネルギー保存則が力学的なエネルギーの外にまで広げられること, 特に, (正しく換算した) 「熱量」 Q と 「仕事」 W を合わせたものがエネルギーとして保存されるということが認識されたことを述べた. つまり, 系のエネルギーの増加 ΔE は $\Delta E = Q + W$ と書ける. これを熱力学の第一法則というのが長年の伝統である. Mayer と Joule の仕事の前にあった定量的な熱学の伝統 (→A.2) を踏まえた理論の組み立て方としては熱力学の第一法則をこの形で経験事実のまとめとして要請するということはもっともなことだった.

非熱的な巨視物理学において, エネルギーは電磁気学・力学ではっきりした物理量であり, また仕事も同様にはっきりしたものである. ところが, 熱を熱量として定量するためには, A.2 に見たように温度が必要であり, 温度とは何か, と聞かれるとそれと熱的でない既に出来上がっている巨視的物理学との関係はよくわからない¹⁶⁹. つまり, 熱は, Joule の実験に見たように, 仕事に関係づけられない限り, 巨視物理の対象としては得体の知れないものである¹⁷⁰.

¹⁶⁹もちろん気体の熱的性質を理解する試みとして, 古典力学を使った気体運動論があり, それは温度と運動エネルギーを直結したから, これが「まともな人たち」の力学的世界観を助長したことは確かであるが, そのような「憶測」はきちんとした熱学を構成するには使えない.

¹⁷⁰温度は分子運動の尺度であるという説明は巨視物理としては論外の説明であるだけでなく, 正しくもない. 量子力学的にはそう単純ではない. 近似として悪くない場合はいろいろあろうが, 概念的には間違いである.

《「スカラー量としての温度はどのくらい経験的に基本的か?」》

仕事 W は既に出来上がっている巨視的物理学で測定できる (→3.11). ΔE はエネルギーだからその既存の巨視物理での測定法を確立して, $\Delta E - W$ で「熱」量を定義するのが最も直接的だろう.

7.3 仕事座標と物質座標の等価性

すべての化学反応におけるエネルギー変化は電氣的なエネルギー変化に可逆準静的に, 原理的に, 変換することができる¹⁷¹. すべての化学反応, たとえば生化学反応も, 酸化還元反応, つまり電子のやりとりとして理解することができる (→26.4). その際反応の進行量と交換される電子の量 (電荷にして q) には定量的関係がある (→26.3). さらに反応による系のエネルギー変化は可逆電池を作ることによって起電力 V として電気

熱力学は巨視的な経験事実に基づかなくてはならない (1.5-1.8) から, 温度に直結した概念 (例えば, 等温性) に基づいて熱力学を構成したいならば, その概念を経験的に, 特定の世界観や熱力学と独立に確立しなくてはならない.

今日, われわれは「温度」を数直線 (の一部) と一対一対応した概念であると信じているが, これが純経験的事実であるというのはかなり疑わしい. 生物学的には, 温度の「尺度」はさまざまなセンサーから得られる情報の総合であり, その結果が温度という数値に対応することを結論するのは容易ではない. 例えば「明るさ」のようなセンサーが限られている概念とは非常に異なることに注意しよう.

現実の物質的世界と概念や論理の世界を関係づけるためにわれわれは言葉を使うが, 言葉は二つの世界を繋ぐと言いながらその境目にあるわけではなく完全に一方に属している. そのゆえに, いかに高級な概念や数学を使ってもこの二つの世界の関係を一義的に曖昧さなしで規定することはできない. これは完璧に形式化された論理体系のモデルが一義的でない本質的理由である—現実には常により豊かである. この二つの世界の関係が一義的なのは, その関係が天与のもの, つまり, われわれの神経系内の活動と世界のある性質の関係が進化生物学的に与えられている場合だけである. そうでない場合, 経験が一義的に概念を与えることはあり得ない. 「温度概念」にはこの基本的性格が欠けている.

ではなぜ温度には線形の尺度があるとわれわれは「自然に」考えるのか? 筆者は, いくつかの経験的ではない要素がこれには深く関与していると考え. まず初めにこれは「火の粒子」の運動やその他の錬金術的概念に深く関わっている (ただし, 普通の熱と火薬などによって生じる火とは同じと考えられていなかったことは熱機関の歴史を見れば明らかである). これと, 力学的世界観が結びつけば気体運動論的な温度解釈が帰結する. その結果一次元的温度概念が自然と見なされるようになったのだ. 経験事実に基づくというにはかなりの無理があろう. その後, 熱力学の第二法則との関係でこの温度概念は確立したのである (→11.5). ここで関連した「熱素」の概念の普遍性 (Faraday が電荷の普遍性を証明したような意味での) は一切論じられなかったことに注意.

したがって, 温度概念あるいは等温の概念を熱力学の基礎に持ってくる, 初等熱力学に多く見られるような行き方は循環論である (よくして自己無撞着的議論である) ことが大いに危惧されることを忘れるべきではない.

¹⁷¹ こういう議論はないが, 要するに, 原理的には, すべての化学結合が酸化還元反応として生成可能であればいいのだ. それは可能である (→4.3 III). ここで「等価性」には二つの側面があることに注意. Faraday や Joule は化学エネルギーが機械的エネルギーに変換されるとき, あるいはその逆の変換が生じるときに確立した換算比率の普遍性の問題, もう一つは, 第二法則 (→17.3) に関係した側面なのだが, Faraday も Joule も Clausius 以前であったことを忘れないようにしましょう.

エネルギー qV の形で取り出すことができる (例えば, 26.6). これらで化学エネルギーと機械的エネルギーはともに同じエネルギーで一定の換算率を持つことは確立された。

いずれにせよ, 化学エネルギー (ζ で表現される物質の出入りに伴うエネルギーの変化 →4.12) と通常の非熱的物理でのエネルギーとの当量関係は経験的に確立されているものとする (原理とすべきであろう)。

上で「原理的に」と書いてあるのは, 可逆電池を工夫するのはいつも簡単というわけではないからだ. しかし, これは化学反応全体に通じることであって, 可能なことが簡単に実現することは, 特に興味深く応用上重要であれば, そもそもそんなにない。

7.4 系にされる一般仕事

熱力学では準静的可逆過程で一般仕事形式 (→3.10 および 4.12) をどう計算するかは非熱的巨視物理と化学が決めている。

すでに前に述べように (→3.10) 普通の巨視的な機械は巨視的な仕事をかなりの速度でも高い効率で実現するように設計されている. 仕事形式は補足 B (B.1 以下) に例があるように通常の巨視物理に従って計算される¹⁷². それは熱力学では既に既知の巨視物理によって与えられている. 損失のない発電機やモータを使うことで, 力学的なポテンシャルエネルギーをいろいろな仕事座標を変化させる仕事に変換することができることを考えると, (3.10) に基づく ΔE は, 究極的には, ある一定質量 M の錘の垂直方向の変位 h を使って Mgh と書くことができるので, h の測定で系に外界がどのくらい仕事をしたかを測定できる. ここで g は重力の加速度である。

化学的变化, いわゆる質量作用, によるエネルギーの変化 (→4.12) は電気的な仕事に可逆的に変換できるので概念的に新たな問題は生じない (→7.3)¹⁷³.

いずれにせよ, 系外から系にされる一般仕事は測定できる。

7.5 断熱環境の必要性¹⁷⁴

¹⁷²このために巨視物理が完成していて完全な理論が必要なわけではない. 必要なのは相手にしている仕事座標が操作的に定義でき, 散逸がない場合の仕事座標変化によるエネルギー変化が測定可能なことだ (たとえば, 共役変数の値のいろんな状態での表があればいい).

¹⁷³これは A.16 などに見たように, 実験家の間では当然として使われ, 理論家も Helmholtz の解説 (→A.17) や (A.18 で引用されている) Gibbs の熱力学論文でも何の問題もなしに認められていたようである。

¹⁷⁴巨視的物理ではエネルギーは測定法まで確立している. さらにそのために断熱環境などは不要で

7.4 に説明してある過程で生成する熱は系から逃げて行っては困るし、また外から熱が入ってくるのも困る。加えた一般仕事 ΔE が (7.4 にあるように) 確定しているとき、系の最終的エネルギーもこの実験中に ΔE だけ増加しなくてはならない。さらに、この一致の実現条件 (今後、断熱条件 *adiabatic condition* と呼ばれる →7.6) が満たされているかどうか実験的に検証できないといけない¹⁷⁵。断熱条件を満たす環境を断熱環境 *adiabatic environment* と呼ぶことにする。

7.6 断熱条件, 断熱過程

系をそれで包むとその系を断熱環境に置くことができる壁を断熱壁 *adiabatic wall* という。

断熱環境とは、その環境に置かれた系が初めの平衡状態 A から最終的に到達可能な¹⁷⁶平衡状態 B に行くまでに系外とやりとりする一般仕事の総和が、状態 A と B のみによりその間の一般仕事を加える過程 (つまり、仕事の加え方) には依存しなくなるような環境のことである¹⁷⁷。

ここで、許される過程は始点 A と終点 B が同じに選ばれる以外、過程が準静的だとか可逆だとかいうような制限はない。 ΔE は系外が一般仕事の形で失うエネルギー \tilde{W} に一致する。このとき、その一般仕事は系の内部で散逸されても構わない。過程が可逆準静的であれば $\omega + \zeta$ (準静的の場合の一般仕事形式, (4.1), (3.10)) を経路に沿って積分して ΔE がわかる¹⁷⁸。

7.7 物を通さない断熱壁

7.6 にあるように断熱壁を定義するのはよいが、操作的な定義にするには「系外とやりとりする一般仕事の総和が一定」という条件が実験的に確認できなくてはいけな

ある。そこでわれわれの基本方針 1.8 に従って、エネルギーはすでに確立した概念であり物理量であるとする。

¹⁷⁵本書では通常の熱力学の教科書よりも諸概念や諸条件の少なくとも原理的な実験的検証可能性を強調する。これは Glenn Paquette による操作的立場からの批判への応答である。

¹⁷⁶後に、C.6 で見るように、任意の二つの平衡状態の少なくとも一方から他方に至る断熱過程が存在するので、ここで A から B への変化ができないときは、その逆の過程を扱う (→C.6)。

¹⁷⁷ここで始点と終点が決められているから、単にどんなやり方で仕事 W を加えても結果は同じだと言っているわけではない。あとで等温過程について仕事形式が完全形式 (→18.1) になることを見るが、これには過程が準静的可逆であることが要求されている。今の場合には、そういう制限がない。

¹⁷⁸後で見るようにエネルギー形式の一義的積分可能性は第二法則が保証する (→10.3)。ここまでの議論ではその保証はない。積分可能性そのものを保証するのは熱力学ではなく非熱的な巨視物理のエネルギー保存則である。

い。

そこで、系が環境と物質をやりとりできないような壁¹⁷⁹が断熱的であることを確認することを考えよう。ある(原理的には任意の)系をとり、それを断熱性を検証したい壁で囲み、系が受け取るエネルギーが外から供給した仕事に一致することを実験的に確認できなくてはならない。

そのためには、系外から加える仕事の総量 W が測定でき、また系が受け取ったエネルギーの総和 ΔE が測定できれば、原理的に、壁の断熱性は検証できる。系外から加える仕事の測定は非熱的な巨視物理が適用できる操作を使えば可能である。系がどれだけエネルギーを受け取ったかは、はじめと終わりの平衡状態 A, B がいつも同じ二つの状態であることが確認できれば、 ΔE は一致するから、その値を実測できなくても、断熱性は検証できる¹⁸⁰。

「断熱」という用語から明らかなように、熱としてのエネルギーの出入りを遮断すると言うのが断熱壁の意味だから、実際的には、断熱壁で囲まれた系を仕事をすることなく放置した場合に、そのエネルギーが外界のいかにかわらず不変であることが確認できればいい。これも系の状態がモニターできれば可能だが、系のエネルギー変化を定量化できるに越したことはない。

7.8 エネルギー計性

共役示強変数がエネルギーにあらわに依存する操作示量変数を持つ系をエネルギー計と呼び、そのような系はエネルギー計の性質 *energy meter property* を持つということにしよう。より正確には操作座標 \mathbf{Y} が与えられた条件下でその共役示強変数 \mathbf{y} の値の集合からエネルギー密度への関係が単射になっているような¹⁸¹系をエネルギー計と呼ぼう。いわゆる気体温度計は圧力がエネルギー密度に単調に依存する系でありエネルギー計の例である¹⁸²。この例でわかるように、共役変数は熱力学以前に非熱的な物理や化学の中で操作的に定義されている変数であるので、熱力学を離れて計測できる。特に、エネルギー変化量が一致しているかどうか観測可能である。たとえば、ここでエネルギー計に出てくる示量変数の交換をある系とエネルギー計の

¹⁷⁹断熱的に系にものを加えるのが可能なことはすでに見たがややこしいのでここでは考えない。

¹⁸⁰もちろん、断熱壁の性質は壁そのものの性質で中に含まれている系とは無関係であることは前提である。

¹⁸¹つまり、 $\mathbf{y}(E, \mathbf{Y}) \neq \mathbf{y}(E', \mathbf{Y}) \Rightarrow E \neq E'$ ならば

¹⁸²エネルギー計の性質は一定の \mathbf{y} の下での \mathbf{Y} の変化で定義する方がもっと都合がいいと読者は考えるかもしれないが、 \mathbf{y} の測定の方が通常より容易だ。また後で見るように、 $\partial y_i / \partial Y_i$ は決して負にならない (\rightarrow 22.9) ので、条件 $\mathbf{y}(E, \mathbf{Y}) \neq \mathbf{y}(E', \mathbf{Y}) \Rightarrow E \neq E'$ をエネルギー計の特徴づけに採用した。

間で許すと、系のエネルギー密度が変化したかどうかはわかる (エネルギー密度が直接測れるわけではない).

どんな物質でも温度計になるわけではないことからわかるように、どんな系でもエネルギー計になる保証はない. 熱力学的に、エネルギー密度に共役示強変数が狭義単調に依存するような操作示量変数をまったく持たないような系が存在して悪い理由はない (したがって、実現可能である) ように見えるが、実例は知られていないようでもある. つまり、どんな系もエネルギー計の性質を持つ.

7.9 断熱的でない環境

一般仕事以外を通じて系がエネルギーをその環境とやりとりしうるならば系は断熱環境にない. 断熱環境にない系は操作座標を固定したままエネルギーを変化させることができる. これでやりとりされるエネルギーを「熱」(*heat* 正確には「熱」としてやりとりされるエネルギー) というのである. 言い換えると内部エネルギーの変化が一般仕事だけによるのではない場合、食い違い $Q = \Delta E - W$ が熱としてやりとりされたエネルギーである.

ここで、熱はエネルギーのやりとりの一つのモードであって、何か「熱」というものが (「熱素」 → A.2 で考えられていたように) 流れ出たり流れ込んだりするわけではない. 熱として系に入ったエネルギーも仕事として系に加えられたエネルギーも系の中ではその区別を失う.

7.10 熱の定量化

では、普通の断熱的でない壁 (透熱壁) を通してやりとりされたエネルギー (「熱」としてやりとりされたエネルギー) はどうやって計量するか.

まず、普通の壁に囲まれたある系の始状態 (E, \mathbf{Y}) から一般仕事 \tilde{W} を系に加えることによって、終状態 ($E + \Delta E, \mathbf{Y}'$) に至ったとしよう¹⁸³. $\Delta E - \tilde{W} = Q$ が系が環境 (→ 7.9) とやり取りした熱量である. \tilde{W} は準静的に作動するメカニズムによる一般仕事として供給できるから (巨視的物理や化学によって) 測定できている (→ 7.4)¹⁸⁴.

ΔE をどうやって測定するか、であるが、系がエネルギー計 (→ 7.8) であると仮定

¹⁸³エネルギー計では $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}'$ のときの E についての単射性が使われているので、今の場合と少し違うが、 \mathbf{Y} を変化させるに要するエネルギーは一般仕事としていつでも計測できるので、事実上問題はない.

¹⁸⁴環境あるいは系外の装置にとって「準静的」な仕事の供給がエネルギーを受け取る「系そのもの」にとって準静的であるとは限らない

すれば、ある共役量を測定することで ΔE が決まる。エネルギー計でない系について測定法は(少なくともここまで説明してきた範囲では)ない¹⁸⁵。

7.11 熱接触

断熱的ではないがいかなる操作座標 (→4.12) の交換も許さない壁 (透熱壁あるいは透熱境界という) を介した二つの系の接触を熱接触 *thermal contact* という。二つの系を熱接触させて合わせた系は全体として孤立しているものとする。十分時間が経った後では変化がなくなり平衡状態に達するだろう。このとき、二つの系は熱平衡 *thermal equilibrium* にあるとか熱平衡に達したと表現する¹⁸⁶。この熱接触中に生じたことは一方の系が熱 Q を失い、もう一方が同じ量の熱を得たことである¹⁸⁷。この Q は 7.10 に書いたようにして測定することができる。

はじめそれぞれの平衡状態にあった二つの系を熱接触させると、一般、に一方がエネルギーを失い他方がそれを得る。エネルギーを失う方をより熱い系 *hotter system*、他方をより冷たい系 *colder system* という。この関係はひとえにそれぞれの系の状態間の相対関係で決まる¹⁸⁸。熱い冷たいの関係は温度概念と無関係であることに注意。さらに到達する平衡状態の一義性 2.9 から、熱い冷たいの関係は二つの状態が与えられれば再現性がある (実験を繰り返すごとに一方がより熱くなったり冷たくなったりと変わることはない)。

7.12 熱と仕事はいつも区別できるのか

ここまではどんな過程においても熱と仕事はいつでも区別できるような書き方をしてきたが、実を言うと、いつもそうできるわけではない。非常に激しい変化では変化のスケールが巨視的でなくなりうるから、仕事と熱の区別は曖昧になりうる。しかし、熱力学では、熱と仕事ははっきりと区別できると仮定する。というかこの区

¹⁸⁵ エネルギー計の性質を持たない系は知られていないと思われる。

¹⁸⁶ これは一般的な熱力学的平衡とは異なることに注意。熱としてのエネルギーのやりとりに関してのみ平衡なのである。

¹⁸⁷ これは表現のあやみであって、正式には熱伝導という形でエネルギー Q が移動したというべきところを「熱をやったりとったりした」と言っているのだ。歴史的には Black が熱平衡の重要性を認識した (→A.2)。

¹⁸⁸ 系 A が B より熱いということを $B <_H A$ と書くことにすれば、これは順序を与える: A, B, C 三つの平衡系があつて $C <_H B <_H A$ であるとしよう、このとき $A <_H C$ が成り立つことはない、というのは第二法則の一つの表現である。

別が可能なような「ゆっくりした」変化の結果しか熱力学は扱わない。

ここで区別できると言うのはエネルギーのやりとりのモードとして区別できるというのであって、一旦系の中に入ってしまうと内部エネルギーとしてその区別は意味を失う。かつては熱は「熱素」の移動だと考えられたから、移動した後も「熱素」は「熱素」として残り、「熱であること」が熱の移動後も保たれると考えたのだが、Mayer や Joule (→A.9), 特に Joule の詳細な実験が仕事が定量的に熱に移り変わりうることを説得的な形で示した後にはこのような考えは廃れていった。

しかし、熱と仕事の変換が生じない場合には、ある系がやりとりする熱の総和は保存量になるので、熱素的な考え (Black が元々考えたように →A.2) は有効である。

7.13 熱力学におけるエネルギー保存則

7.10 にある熱の定義は、エネルギー保存則が成立するように熱量 Q を決めているので、いわゆる熱力学の第一法則 $\Delta E = W + Q$ はもはや物理法則ではない。では熱力学固有の経験事実の核心はなんなのか？それは、Mayer-Joule の原理 *Mayer-Joule principle* (→A.9) と呼ぶべき「仕事は常に一定の換算率で熱量に変換できる」ということである。化学仕事も仕事と見なせるし (→4.12) もちろん生成した熱はどんな系にも加えることができることを意味しているから、Mayer-Joule の原理は

一般仕事は常に一定の換算率で熱量に変換して任意の系に加えることができる。と書くのがよい¹⁸⁹。

これを組み入れたエネルギー保存則がいわゆる「熱力学の第一法則」である¹⁹⁰。まとめると、

- (i) 断熱過程 (→7.6) および一般仕事 (→7.4) によって内部エネルギーの変化は測定できる (→7.8)。そして
- (ii) 断熱過程でなければ、内部エネルギー変化が加えた一般仕事の総量と食い違いうるが、その食い違いを熱によるエネルギーの移動と定義する (→7.10)。
- (iii) 一般仕事は常に熱に定量的に変換でき (Mayer-Joule の原理)。
- (iv) (ii) と (iii) は非熱的巨視物理・化学におけるエネルギー保存則と整合する。

¹⁸⁹普通の教科書では、「任意の系に加えることができる」という言明があることはほぼないと思われる。しかし、これがないと、どんな高温の系にも熱として加えられる保証がなくなる。いくらでも高い温度の熱源が仕事の散逸で可能になることの保証は必要である。

¹⁹⁰ただし、熱力学において、エネルギーの変化を少数の操作座標の変化で記述しようとすれば、あまり急激な変化は避けなくてはならない。

7.14 運動エネルギーと熱エネルギーの‘比較’

1 kg の質量が 100 km/h で走っているとすると、その運動エネルギーは 386J である。この質量が水であるとして、このエネルギーを熱の形で加えると、その温度は 0.1K も上昇しない (正確には 0.092K)。これからいかに熱エネルギーが莫大なものか、そしてちょっとそれを使うことができると巨大な仕事ができる、ということがわかる、熱機関というものが人類のエネルギー利用にとっていかに革命的であったかが実感できるだろう。

8 熱力学の第二法則

8.1 熱力学の第二法則: まえおき

Carnot の定理 (→A.8) を Mayer-Joule の原理 (→A.9) と矛盾しない形で証明した Clausius の仕事 (→A.10) は「熱」が特別な形のエネルギー移動のやり方であることを確立した。Clausius の議論の核心は、彼自身の言葉を借りれば、「基本的に同じ思考を辿る: Carnot の定理を否定すると、現実には起こりそうにない過程が生じることを受け入れなくてはならなくなる」。

今日においては、「現実には起こりそうにない過程」が絶対に生じないということを熱力学の第二法則という名の原理 *second law of thermodynamics*. として採用する。以下に見るようにこの原理にはいろんな形があるが、すべて同値だ¹⁹¹。

8.2 第二法則は物質座標をもあらわに考慮しなくてはならない

電気化学を介して普通の機械的工作と化学的工作は可逆準静的に相互変換可能である。つまり、電解についての Faraday の原理と可逆電池の存在 (→A.16, たとえば 26.6) がこれを可能にする。

この結果、第一および第二法則を物質座標をも取り扱えるように拡張することに原理的問題はない(ことになっている →4.12)。そうは言っても、原理は化学を明らかな形で適用範囲に含まないといけない。

特に注意すべき点が二つある:

- (1) 上に述べた普通的工作と化学工作の関係は、従来の熱力学では言及もされないが、経験事実あるいは原理として述べられなくてはならない。
- (2) ‘化学座標’の特異な性格 (→4.8, 4.10) を忘れてはならない。

8.3 Clausius の原理

より熱い系とより冷たい系 (→7.11) を用意しよう。Clausius の原理 *Clausius' principle* は、

「より冷たい系からより熱い系に熱として内部エネルギーが移動し、しかもその二つの系を取り巻く環境になんの変化も生じないような過程は不可能である」

と述べることができる。

熱力学における言明すべてに通じることだが、熱力学 (特にその原理) が禁止しないことは生じて構わない (→8.4)。つまり、「より熱い系から熱接触でより冷たい系に熱として内部エネルギーが移動し、しかもその二つの系を取り巻く環境になんの変化も生じないような過程が可能である。」もちろん、「より冷たい系からより熱い系に熱として内部エネルギーが移動し、その二つの系を取り巻く環境になんらかの変化が生じるような過程が可能である。」このような言明は熱力学を自己完結的な体

¹⁹¹ そうでないとする、どうなるか? すべての自然現象には繋がりがあから、第二法則による原理的不可能性を克服できることになろう。

系にするには絶対に必要である。

8.4 熱力学のメタ原理

8.3 では「熱力学が禁止しないことは生起して構わない」というかなり強い主張をしている¹⁹²が、一般的に言って、熱力学が不可能と言わない過程や事象は現実に生じうる。これを、経験事実として、熱力学の「メタ原理」*metapriciple of thermodynamics* と考えるべきであろう。そこで、根本的な要請として

熱力学のメタ原理: 熱力学があらわに禁止しないことは起こりうる。

をおく。「あらわに」と書いてあるのを見落としてはいけない¹⁹³。

8.5 Planck の原理

Planck の原理は

「断熱過程の前後において仕事座標が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」

と述べられるのが普通であるが、物質座標を除外する理由はないので、Planck の原理を

「断熱過程の前後において操作座標 (→4.13) が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」

と述べておく。4.8 に述べてあるように、これは化学組成を固定することではないことに注意。実際、いくら仕事座標が元に戻っても内部エネルギーが変化する可能性が、化学組成を固定すると、一般にはなくなり、上の原理に意味がなくなるからである。さらに、系は物質的に閉じている必要もない。物質座標が前後において変化しなければいいのである¹⁹⁴。

¹⁹²熱力学は巨視物理、化学の一部なのでそれらが禁止することは熱力学でも禁止されていることに注意。

¹⁹³また、メタ原理が意味しうる命題は熱力学に意味を持たない、あるいは原理が直接的に言及しない命題についてはもちろん意味のある命題を生み出さない。「動物は永久に生きることはない」などという原理は熱力学にないから「動物は死ななくていい」という命題は熱力学の命題ではない。また非平衡過程で何が起こるかについても何も言わない。熱力学の原理が非平衡過程で起こる何も (直接的にあらわに) 禁止していないからだ。あるいは仕事 W と質量作用 (化学仕事) Z (→17.1) の関係についても何も言わない。

¹⁹⁴ある平衡状態での物質座標の取り方は一義ではない (→4.8, 特にその脚注) ので、ここで「同じ」という意味は過程の前後で同一の物質座標値が採用できるという意味だ。

この原理は、メタ原理 8.4 によって、たとえば「状態が \mathcal{E} 中にある限り、断熱過程で操作座標を変化させずに内部エネルギーを増加させられる」¹⁹⁵ことを意味する。つまり、操作座標を変えないで断熱系の内部エネルギーを増加することは可能であるが、減少させるには熱を放出するしかないのだ¹⁹⁶。

注意 1 ここでこの原理は閉じた系だけについての原理ではないことに注意。さらに、化学反応は勝手に生じて構わない。従来の熱力学の教科書は、第二法則を述べるときに、その物質的変化について何の言及もしないが、いわゆる質量作用と通常の機械作用(仕事)が熱の出入りと違って対等であることを含む、明確な言及は必須である。

注意 2: 「好きなときに化学反応は凍結できる」としても化学熱力学は救えない標準的な教科書では、まともである限り、化学反応を系の平衡性を毀損しないで好きな時に凍結できることを要請する(→4.15)。この要請 + このユニットの冒頭で述べた従来の形の Planck の原理で化学熱力学を構築できるか?好きな時に化学反応をないものとしてできるから化学組成変数と内部エネルギーは独立変数として扱うことができる。そこで化学反応の可能な系でもそれが随意に凍結できるならば従来の形の Planck の原理は意味がある。しかし、化学平衡を論じるためには反応凍結を続けるわけにはいかない。従来の化学熱力学は「第二法則抜きで展開されている」のだ。

8.6 Clausius の原理は Planck の原理を意味する

Planck の原理が成立しないとすると、過程の前後で操作座標が変わらない過程を使って系の内部エネルギーを断熱的に減らすことができる。断熱過程では熱としてエネルギーは輸出できないので、この系は外に一般仕事をしたはずである。つまり、操作座標を変えない系に¹⁹⁷このような仕事をさせることができる。

そこで、より冷たい熱源(→8.8)¹⁹⁸とより熱い熱源を用意する(図 8.1 参照)。

¹⁹⁵これは、Lieb-Yngvason の単純系についての要請。S1:不可逆過程の存在、に相当する。

¹⁹⁶Planck の原理はよく「断熱系でサイクルを作動させても温度が下がることはない」と表現されるが、もちろんわれわれは温度が正確には何を意味するか知らないのだからこういうことは言えない。

¹⁹⁷《系の物質的舞台はちゃんと表現されなくてははいけない》ここで熱力学座標の取り方を従来通り、 \mathbf{N} でなしに実際的なモル数(つまり化学組成変数) $\tilde{\mathbf{N}}$ を使うとすると(→4.7)、それを固定した操作は一般的には不可能であることに注意。

¹⁹⁸「熱源」は 7.11 で議論されているが、他の系とは熱接触以外の相互作用をもたずしかもそれ自身の他のあらゆる系との冷熱関係(→8.3)が熱接触を通して他と熱を交換しても変わることはない系

- (i) まず、系とより冷たい熱源を熱接触 (\rightarrow 7.11) させて熱平衡にもたす。
- (ii) ついで、この系を断熱して、上に書いてあるように (Planck の原理を破って)、操作の前後で操作座標を変えない一般仕事をさせる¹⁹⁹。
- (iii) 次に、この系を元の熱源に熱接触させて熱移動をさせる。この操作で系は (i) で用意された元の状態に完全に戻すことが可能であることに注意。このとき、熱が系から熱源に流れたりあるいはまったく流れなかったりすると、エネルギー保存則に反するので、熱は熱源から系に流れて系は元の状態に戻る。つまり、熱源は熱としてエネルギーを失ったことになり、その熱はすでに一般仕事に変わっているので、
- (iv) Mayer-Joule の原理 (\rightarrow 7.13) によって、それをいかなる温度の高い熱源にも熱として加えることができる。結局、Clausius の原理を破ることができる。
- したがって²⁰⁰、Clausius の原理が成り立っているならば、Planck の原理も成り立っていないてはならない。

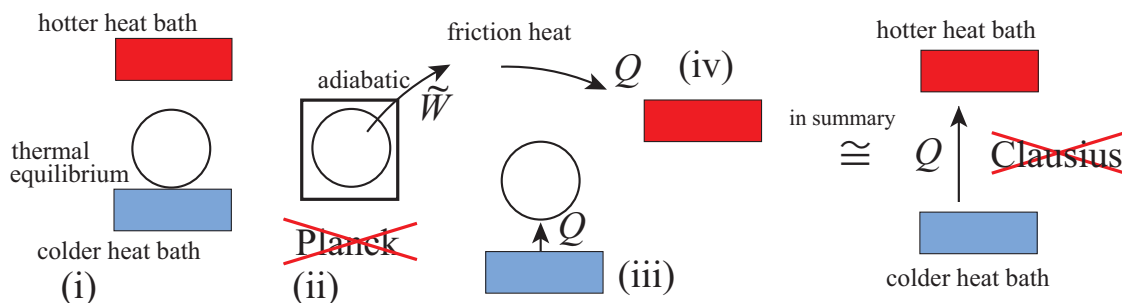


Figure 8.1: Clausius の原理は Planck の原理を意味する

図 8.1 Clausius の原理は Planck の原理を意味する。

- (i) まず、系とより冷たい熱源を熱接触させて熱平衡にもたす。
- (ii) ついで、系を断熱して、上に書いてあるように (Planck の原理を破って)、操作座標を変えずに一般仕事 \tilde{W} をさせる。
- (iii) 次に、この系を元の熱源に熱接触させて元の状態に戻す。この際、熱 Q がより冷たい熱源から系に流れる。その熱はすでに (ii) で一般仕事に変わっている。(ついでながら、Thomson の原理 (\rightarrow 8.7) が破れていること、つまり、Thomson の原理が Planck の原理を意味することもここで示されていること。

¹⁹⁹これは化学組成変数についてはサイクルではないかもしれないことに注意。閉じた系でも化学組成は変化しうる。したがって、例えば電気化学的の仕事をしたかもしれない。

²⁰⁰ $(\neg B \Rightarrow \neg A) \iff (A \Rightarrow B)$ であることを思い起こそう。たとえば、「死なないものは生きてない」は「生きているものは死ぬ」を意味する。これは命題とその対偶の同値性である。熱力学の原理の同値性を示すときいつでも使われる (\rightarrow 8.9, 8.10, 8.13)。

る.)

(iv) Mayer-Joule の原理 (→7.13) によって, \tilde{W} をいかなる温度の高い熱源にも熱 Q として加えることができる.

結局, Clausius の原理を破ることができる.

8.7 Thomson の原理

Thomson の原理は

「一つだけの熱源から熱を吸収する以外になんの変化もなしに一般仕事をする
ことは不可能である」

と述べることができる²⁰¹.

ここで, 「... 以外になんの変化もなしに」という条件は大変重要だ. たとえば風船を温めれば一熱源 (→8.8) で仕事をすることができるが (→Fig. 8.2), 仕事をした後, 風船は膨らんだままなので Thomson の原理に反していない.

Clausius は仕事をする装置「仕事源」をどんな熱源よりも熱い熱源とみなしていたから (→A.12), それはいかなる熱源からも熱を吸収することはできない. この意

²⁰¹《Thomson の原理あるいは Planck の原理と化学反応》. ここで, 旧来の Thomson の原理は, いわゆる質量作用, つまり化学反応を無視した定式化になっていたが, 化学反応まで第二法則の下に統御するためには, 「仕事」というときにあからさまに質量作用によるエネルギーのやりとりをも含む表現に示なくてはならない.

田崎さんの本では次の形の「Kelvin の原理」(Premise 3.1) を要請する:

任意の温度における任意の等温サイクルについて 1 サイクルで系が外界に行う仕事は正ではあり得ない

この形の Kelvin の原理は仕事を化学反応を含めて一般仕事に置き換えても, 温度も他の座標も完全に元に戻っているから問題ない(ように見える). つまり, 化学反応がすべての教科書と同様に化学組成座標 \tilde{N} で表現されていても問題は生じない.

しかし, エントロピーの存在をいうためには田崎さんの体系は Planck の原理あるいはその前提の要請 4.1 (記法は本書に合わせてある):

(T, \mathbf{X}) を温度が T の任意の平衡状態とする. $T' > T$ であるようないかなる温度 T' に対しても状態 (T, \mathbf{X}) を状態 (T', \mathbf{X}) に変える断熱操作が存在する. さらに, この過程では系は環境から正の仕事をされなくてはならない.

いうまでもなく, $T \neq T'$ であったならば, 一般的に言って, (T, \mathbf{X}) および (T', \mathbf{X}) の両者が共に平衡状態であることは, 化学平衡がシフトするので, ありえない. よって, この体系では第二法則は化学反応のある場合定式化されていない. 特に, エントロピーの存在が示されていない.

以上とは関係ない注意: 要請 4.1 だけでは $T > T'$ の場合に (T, \mathbf{X}) を (T', \mathbf{X}) に変化させる断熱過程が存在しないと主張できない. 8.4 のようなメタ原理が必要だろう.

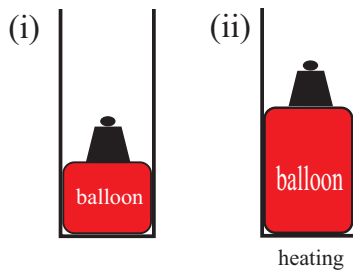


Figure 8.2: Doing work with a single heat source ‘with a trace’

味では，Thomson の原理は Clausius の原理に含まれる．

先に述べた「メタ原理」(→8.4) は次のことを意味する: 「互いに熱平衡にない熱源がいくつかある場合それらを使って，熱源との熱のやりとりを除いてなんの変化もなしに一般仕事をすることが可能である。」

8.8 熱源あるいは熱浴

ここまでで熱源あるいは熱浴 heat baths という言葉あるいは装置が出てきた．それは温度が変わらずに系と透熱的に(→7.11)接して(つまり，熱接触して)一定温度に保たれている環境のことだ．今は，高速フィードバックでコントロールされたヒートパッドのようなもので実現されるが，そもそもは恒温槽の理想化である．極めて大きく，系に接しているところ以外断熱壁で囲まれ，よく攪拌された一定温度の水槽のようなものを考えればいい．しかし，熱浴は常に一定温度で平衡状態にあるとされるので，正確には，有限な大きさの系では実現困難だ．したがって，現実には存在しそうでないから，そういうものを理論構成に持ち込むのは邪道である，というもっともな意見がある．しかし，現実には

- (1) 十分大きくよく攪拌された恒温槽は良い近似で理想を実現する．
- (2) 一次相変化と潜熱を使えば温度一定での熱のやりとりが有限系で可能である(好例は Laplace の氷熱量計(図 8.3)である．

(1) を理論化するには，初めから無限に大きい系は考えられないので，理論家にとって最も「まとも」なアプローチは現実の系で熱浴に(熱力学極限で)収束する系の列を使う方法とされるようである．つまり，一連の極限操作のシンボルとして熱浴を使う²⁰²．

²⁰²熱力学における数学的極限というものはいかなるものにせよ，文字通りに解釈することには注意が必要である．ここでも，6.5 に論じたように，熱力学の「無限小」は数学的なそれではない．つまり，大きな極限とは「熱力学的な無限小」の逆数と考えるべきものなのだ．つまり大きいのが有限ではある．そこで生じる変化はゆらぎに埋もれて見えない程度でしかない．

(2) の元祖は Laplace の氷熱量計である。このアイデアを使う方法は特殊な物性の恩恵を被るから一種の裏技である、とする人もいるが、世界の物質的多様性は現実である。物の多様性と圧力などの変化による転移点の連続的微調整が可能であることを考えると、いかなる温度の熱浴も Laplace のアイデアで構成できると考えるのは極めてまともである。

いずれにせよ、この講義では、熱浴のアイデアは経験科学の立場からも十分に正当なものであるという経験的に自然な立場を採用するので、熱浴は断りなしに自由に使う。

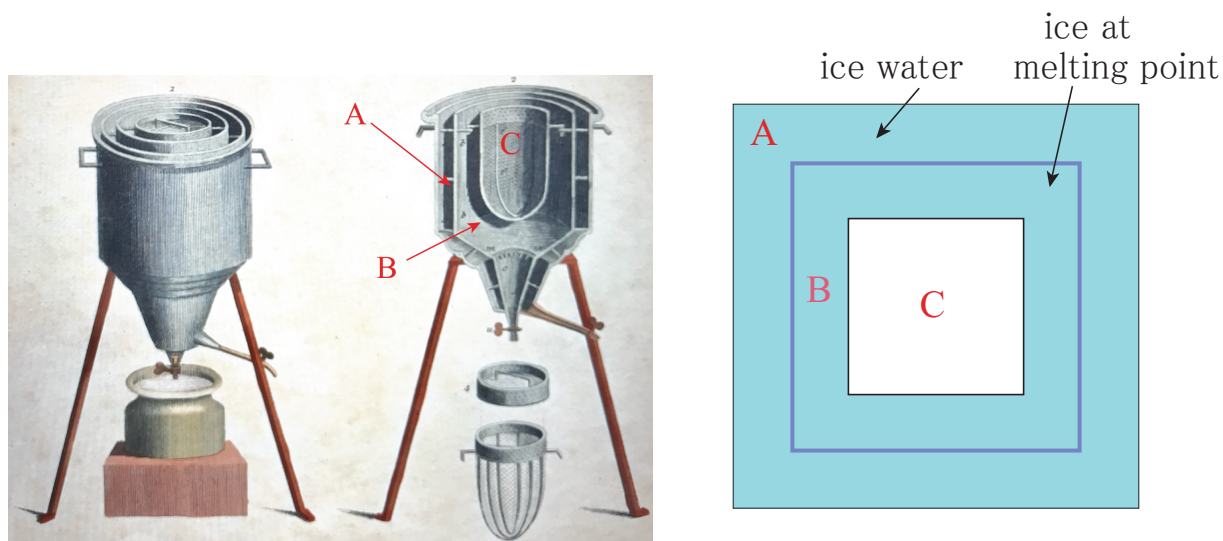


Figure 8.3: Laplace の氷熱量計

図 8.3 Laplace の氷熱量計

左: Wikipedia Calorimeter より (部分; ただし原画像からより綺麗な画像を再構成する努力はしてある)。A, B に 0°C の氷を入れる。A は断熱のための氷を入れるところで、生じた水は横に捨てるようになっている。B で溶けた水は下の容器にためて計量する。

右: 概念図。A と B はどちらも氷の融解熱のために 0°C に保たれているので熱のやりとりはない。つまり、B+C は断熱系である。元の熱量計では B に 0°C の氷をいれ、その溶けた量から C で生じた過程で発生した熱量を測定した。A が 0°C の熱浴として使われている。

言い換えると、熱力学の数学はいつでもその誤差を「系統的に集める事は (確率 1 で) できない」という条件付きの「誤差付きの」数学である。

8.9 Planck の原理は Thomson の原理を意味する

Thomson の原理 (→8.7) が成り立たないならば、「蓄熱器」と一熱源エンジンを組み合わせた系で次のようなことができる (図 8.4 参照). まず蓄熱器にその操作座標を変えずに外部熱源から, 熱を吸収する. この系を断熱した後で, 吸収した熱を一熱源エンジンで (一般) 仕事に変える. その際, 蓄熱器の操作座標は不変に保つとする (化学組成変数は不変とは限らない)²⁰³. これで系は Planck の原理に反することになる. したがって, Planck の原理が正しいならば, Thomson の原理は正しくなくてはならない.

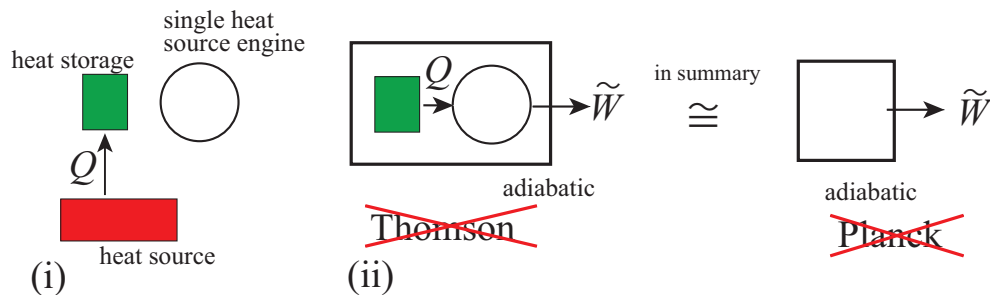


Figure 8.4: Planck の原理は Thomson の原理を意味する

図 8.4 Planck の原理は Thomson の原理を意味する.

- (i) 蓄熱器の操作座標を保って外の熱源から熱 Q を取り込む.
 - (ii) 全系を断熱して一熱源エンジンを作動して Q を一般仕事 \tilde{W} に変える.
- これは一つの系としては Planck の原理を破っている.

8.10 Thomson の原理は Clausius の原理を意味する

より熱い熱源から Q の熱を得, より冷たい熱源に Q' を放出し, 一般仕事 \tilde{W} を生成するエンジンを作動させる (これは Thomson の原理 8.7 + メタ原理 8.4 による). Clausius の原理が成り立たないので, より低熱源からより熱い熱源に熱 Q' を移送することができる (図 8.5 参照). こうしてより熱い熱源だけを一熱源としたエンジンができることとなるので²⁰⁴, Thomson の原理が破れる. よって, Thomson の原理が正しいなら, Clausius の原理は正しい.

²⁰³精密に言えば, C.3 にあらわに注意してあるように, 系の操作座標を変えずに内部エネルギーを, 原理的に, 変化させられることを仮定しなくてはならない. この仮定は人工的なものではなく, Planck の原理 (→8.5) を述べるところですでに使われている.

²⁰⁴それどころか, より低い温度の熱源からより熱い熱源に熱を移動させると同時に仕事もすることができる.

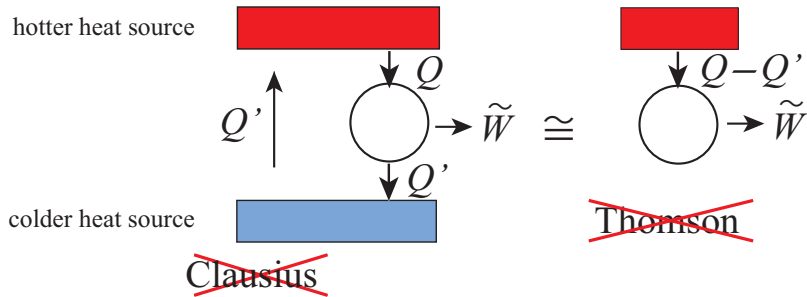


Figure 8.5: Thomson の原理は Clausius の原理を意味する

図 8.5 Thomson の原理は Clausius の原理を意味する

Clausius の原理を否定すれば、エンジンの排熱 Q' をより熱い熱源に戻せる。こうして Thomson の原理を破る排熱なしエンジンができる。

8.11 三つの原理は同値である

ここまでで、Clausius \Rightarrow Planck \Rightarrow Thomson \Rightarrow Clausius を示した (\rightarrow 8.6, 8.9, 8.10).
 のでこの三つの原理が同値であることがわかった。

8.12 Clausius の原理に化学反応の存在による変更はないのか？

8.5 (特に注意 2) および 8.7 に述べたように、Thomson の原理も Planck の原理も化学反応をも許容する世界では (つまりこの世では) 従来の形からの修正が要求された。
 では Clausius の原理に修正は要らないのか？

Clausius の原理は化学反応がある世界であろうとない世界であろうと、どの世界でも成り立つ原理なのであって、修正は要らない。しかし、それぞれの世界においてそれぞれの世界の他の原理と同値になるのであって、ある世界で Clausius の原理が証明できたら、それはすべての世界で成立する Clausius の原理を導いたことにはならない²⁰⁵。

8.13 ‘Carnot の原理’

Clausius が熱力学を確立した論文は「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関が存在すれば (いわゆる) Clausius の原理が成立しなくなる」ことを証明し、第二法則の実質的内容を明らかにし

²⁰⁵ 警え話: 0 が満たすべき原理は $0+0=0$ (加群の単位元) であるから、有限体でも \mathbb{R} についても \mathbb{N} についても要求されている原理であるが、有限体で何かある量が 0 になることの証明が例えば、 \mathbb{R} でも 0 になることの証明を意味するわけではない。

たのだった (→A.10). 図 A.3 に説明があった通りである. もちろん, 「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関は存在しない」から熱力学の第二法則が出るので (すぐ下を見よ), 「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関は存在しない」, あるいはもっと簡単に「熱機関の効率には 1 より小さな上限が存在する」を ‘Carnot の原理’ と言ってよい.

Carnot の原理から Clausius の原理を出すのは, 今となっては簡単である. Clausius の原理を否定すれば Thomson の原理が破れるので, 効率 1 の熱機関が存在する. これは Carnot の原理が成立しないということである. よって Carnot \equiv Clausius \equiv Thomson \equiv Planck である.

9 偏微分と微分形式の初歩

これから先、関数の微積分の初歩が必要であるので、ここに必要な数学に関係した話をまとめておく。ただし、まともな入門や説明ではないから多変数関数の初等解析はきちんとした本²⁰⁶で学習してあることを前提にする。読者はこの節を飛ばし、万一必要になったら戻ってくるので構わない²⁰⁷。

9.1 偏微分と方向微分

多変数関数の初等解析，たとえばその連続性については知っているものとする。偏微分も知っているだろうが，たとえば二変数関数 $y = f(x_1, x_2)$ が点 (x_1, x_2) で x_1 ついて偏微分可能 partial differentiability とは x_2 を固定して f を x_1 の一変数関数とみなしたときそれが微分可能なことである²⁰⁸。

特定の座標方向でなく，ある方向を向いた直線にそって f を考えれば，また一変数関数としての微分を考えることができ，これは方向微分 directional derivative と言われる。座標方向の方向微分が普通に言われる偏微分である。

多変数関数の難しい点は，ある点ですべての偏微分が定義できるからといってその関数のその点での連続性さえ保証されていないことだ。ある点，たとえば原点ですべての向きの方微分が存在するからと言って，原点でその関数が連続であることが保証されない場合の例は

$$f(x, y) = \begin{cases} x^2y/(x^4 + y^2) & \text{if } (x, y) \neq (0, 0) \\ 0 & \text{if } (x, y) = (0, 0) \end{cases} \quad (9.1)$$

²⁰⁶たとえば，高橋陽一郎「微分と積分 2」(岩波講座 現代数学への入門, 1995)。

²⁰⁷Lieb and Yngvason [The physics and mathematics of the second law of thermodynamics, Phys. Rep. **310**, 1 (1999)] はその p10 に次のように書いている: “Giles の本とわれわれの行き方はほとんど解析を使わない。ほとんどすべての本のやり方と微分解析は熱力学にふさわしい道具であるという主張 (Truesdell and Bharata, 1977) に反して，われわれも Giles もエントロピーとその本質的性質は導関数の間の等式ではなく最大値原理で最もよく表現できることに同意している。確かに，最後には実解析が議論には現れるがそれは進んだ段階でやっと出てくるだけである。”

もしも仕事やエネルギーが巨視物理においていかに得られるかに注意を払わなければ，筆者も彼等に同意する。しかし，熱力学は非熱的巨視物理や化学から分離して一本立ちしている学問ではなく(→[1.8](#))それを補完するものだ。それゆえ，仕事を仕事形式(→[3.10](#))で表現するのは自然であり実解析は熱力学の自然な道具であり，本書の説明には組み込まれている。

²⁰⁸いうまでもないだろうが，このような計算が可能であるためには x_1 と x_2 は本当に独立な変数でなくてはならない。これは分かりきった注意だが，のちに見るように，そして [9.8](#) に匂わされているように，このことを非常に真面目に扱わなくてはならない。

この場合直線に沿っては原点で問題なくゼロに近づくが、 $(x, y) = (t, t^2)$ にそって $t \rightarrow 0$ にすると原点では $1/2$ になる²⁰⁹。

9.2 偏微分の「熱力学的」記法についての注意

たとえば2変数関数 $f(x, y)$ の偏微分は数学では、単に

$$\frac{\partial f}{\partial x} \quad \text{および} \quad \frac{\partial f}{\partial y} \quad (9.2)$$

と書くだけで、前者では y を、後者では x を一定に保つということは了解されているが、熱力学の伝統では、何を一定にするかを「外側に」明示する：そこで上の二つはそれぞれ

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (9.3)$$

と書かれる。熱力学でこう書く理由は x で偏微分されているときに y が一定でなく、何かある別の量、たとえば、 $z = x - y$ が一定に保たれているかもしれないからだ。数学では、そのようなときには、 f を x と y の関数でなく x と z の関数とみなすから、別の関数 g を $f(x, y) = g(x, z)$ となるように定義して

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial g}{\partial x}. \quad (9.4)$$

と書かなくてはならない。

例題: $f(x, y) = (x^2 - y^2) \tan y$, $z = x - y$ とする。次の「熱力学流で書いた」偏微分を計算して x, y で表現せよ。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x. \quad (9.5)$$

答.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \tan y. \quad (9.6)$$

z を一定に保って x で偏微分するというのは $f(x, y)$ を x と z の関数 $g(x, z)$ に書き変えてから偏微分することである。

$$g(x, z) = f(x, x - z) = z(2x - z) \tan(x - z) \quad (9.7)$$

²⁰⁹R. E. Gelbaum and J. M. H. Olmsted, *Counterexamples in Analysis* (Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964) に書いてある例。この本は大変有用である。

だから

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial g}{\partial x} = 2z \tan(x-z) + z(2x-z)/\cos^2(x-z) = 2(x-y) \tan y + (x^2 - y^2)/\cos^2 y, \quad (9.8)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \frac{\partial g}{\partial z} = 2(x-z) \tan(x-z) - z(2x-z)/\cos^2(x-z) = 2y \tan y - (x^2 - y^2)/\cos^2 y. \quad (9.9)$$

ついでに偏微分順序の可換性 9.6 を確認してはどうだろう。確かに、

$$g_{xz} = g_{zx} = 2 \tan y - 2(x-2y) \sec^2 y - 2(x^2 - y^2) \tan y \sec^2 y \quad (9.10)$$

となる。

では、熱力学では、なぜ数学のように明確な関数の定義を採用して偏微分を表記しないのか？

数学では記号 f はあくまで関数の記号であり、関数はいかなる独立変数を使っているか、ということまでコミにして定義されているが、熱力学では記号 f に当たるもの、たとえば E とか、 μ というものは関数の記号ではなく、あくまで物理量、内部エネルギーとか化学ポテンシャルを表して、それがなんの関数と見做されるかは場合場合による、という解釈をする。上の例でいうと、 f と g は確かに関数としては別物であるが、表現する物理量が同じなら熱力学ではどちらも f で表してしまう。そうすると、数学的にどの関数として偏微分を定義しているかわからなくなるので、独立変数がなんであるのかを明示的に書かざるを得ない。

9.3 強微分可能性

多変数関数 f が原点で接平面 tangent plane を持つためには、偏微分可能性ではまったく不十分であることを知っている (9.1 の例を思い起こそう)。

多変数関数の場合、その強微分可能性 strong differentiability とは次のことを意味する; 二変数の場合だと $\Delta f = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2)$ と置くとき

$$\Delta f = A\Delta x_1 + B\Delta x_2 + o\left[\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}\right] \quad (9.11)$$

が成り立つように²¹⁰定数 A, B を選ぶことができるならば f は (x_1, x_2) で強微分可能 strong differentiable であるという。つまり、線形近似が局所的に使えるということ

²¹⁰ o : ある x に依存する量 $q(x)$ が $x=0$ の近くで $q(x) = o[x]$ であるとは $\lim_{x \rightarrow 0} q(x)/x = 0$ ということ、つまり q が高次の微小量であることを意味する。たとえば、 $x^{1.01} = o[x]$ 。

が強微分可能性である。

f が偏微分可能であれば A, B は偏微分係数で与えられるから、上の関係を

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 \quad (9.12)$$

と書き、 f の全微分 *total derivative* という。

強微分可能性は、普通、単に微分可能性というが、本書では、これが普通の偏微分係数がすべて存在するのとは違う概念であることを喚起するために、面倒であるが少なくとも初めのうちは強微分可能性と書き続ける (が、ただ微分可能と言えば強微分可能のこととする)。読者は‘強’を書かなくていい。

9.4 強微分可能の条件

定理 すべての偏微分係数が存在して連続ならば、関数は強微分可能である。

二変数のときにこれを示しておこう。

$$\Delta f = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2) \quad (9.13)$$

$$= [f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2 + \Delta x_2)] + [f(x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2)] \quad (9.14)$$

だが、ここで x_1 と x_2 それぞれに平均値の定理を使うと、 $\theta, \theta' \in (0, 1)$ として

$$\Delta f = f_{x_1}(x_1 + \theta \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) \Delta x_1 + f_{x_2}(x_1, x_2 + \theta' \Delta x_2) \Delta x_2 + o \left[\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2} \right] \quad (9.15)$$

となる。ここで偏微分がよく使われる略記法を使った：

$$\frac{\partial f}{\partial x} = f_x, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = f_{yx} \quad [\text{独立変数を書く順序に注意}], \text{ etc.} \quad (9.16)$$

偏微分係数が連続だと仮定したのだから、 $\Delta x_1, \Delta x_2$ がゼロに近づくとき (9.15) は (9.12) に収束することがわかる。より多くの変数があっても上の論法がそのまま使えることは明らかだろう。

9.5 勾配を使った全微分の表現

n 変数関数 f について一般に

$$\text{grad} f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \quad (9.17)$$

を $x = (x_1, \dots, x_n)$ における勾配 *gradient* あるいは勾配ベクトル *gradient vector* という。勾配ベクトルを使うと、全微分 (9.12) は、一般的に、 $x = (x_1, \dots, x_n)$ とベクトル表示すれば、内積を使って

$$df = \text{grad}f \cdot dx \quad (9.18)$$

と書ける。

多変数の Taylor 展開の初めの項を

$$f(x) = f(x_0) + \text{grad}f(x_0) \cdot (x - x_0) + o[|x - x_0|] \quad (9.19)$$

と書くことができる。

9.6 偏微分の順序の交換

偏微分係数 $\partial f / \partial x_1$ は x_1 と x_2 の関数だから、その偏微分 (二階偏微分) も (それが微分可能ならば) 考えることができる。 $\partial f / \partial x_2$ についても同様である。そうすると x_1 で先に微分するか x_2 で先に微分するか二通りの二階偏微分が考えられる。

定理 ある領域で $f_{x_1x_2}$ と $f_{x_2x_1}$ が共に連続ならば $f_{x_1x_2} = f_{x_2x_1}$ である。

領域内の一点 (a, b) の近傍で Δ を次のようにおく：

$$\Delta = f(a + \Delta x_1, b + \Delta x_2) - f(a + \Delta x_1, b) - f(a, b + \Delta x_2) + f(a, b). \quad (9.20)$$

x_1 についての平均値の定理を $f(x_1, b + \Delta x_2) - f(x_1, b)$ に使うと $\theta \in (0, 1)$ として

$$\Delta = \Delta x_1 [f_{x_1}(a + \theta \Delta x_1, b + \Delta x_2) - f_{x_1}(a + \theta \Delta x_1, b)]. \quad (9.21)$$

次に平均値の定理を x_2 に使うと $\theta' \in (0, 1)$ として

$$\Delta = \Delta x_1 \Delta x_2 f_{x_1x_2}(a + \theta \Delta x_1, b + \theta' \Delta x_2). \quad (9.22)$$

これと導関数の連続性の仮定から

$$\lim_{(\Delta x_1, \Delta x_2) \rightarrow (0, 0)} \Delta / \Delta x_1 \Delta x_2 = f_{x_1x_2}(a, b) \quad (9.23)$$

が得られる。ここまでの計算を今度は x_2 を先にしてくり返せば

$$\lim_{(\Delta x_1, \Delta x_2) \rightarrow (0, 0)} \Delta / \Delta x_1 \Delta x_2 = f_{x_2x_1}(a, b) \quad (9.24)$$

も得られる。

9.7 Young の定理²¹¹

熱力学では、二階偏微分係数の連続性を仮定できるとは限らない。したがって、すべての二階偏微分係数の存在のみから順序の交換可能性が言える方が 9.6 よりはるかに便利だ。

定理 [Young] f_{x_1} と f_{x_2} がともにある点で偏微分可能であるならば、その点で $f_{x_1x_2} = f_{x_2x_1}$ である。

(9.21) で、 $\Delta x_1 = \Delta x_2$ とおき

$$f_{x_1}(a + \theta\Delta x_1, b + \Delta x_1) = f_{x_1}(a, b) + \theta\Delta x_1 f_{x_1x_1}(a, b) + \Delta x_1 f_{x_1x_2}(a, b) + o[\Delta x_1], \quad (9.25)$$

$$f_{x_1}(a + \theta\Delta x_1, b) = f_{x_1}(a, b) + \theta\Delta x_1 f_{x_1x_1}(a, b) + o[\Delta x_1] \quad (9.26)$$

を代入すると、

$$\Delta = \Delta x_1^2 f_{x_1x_2}(a, b) + o[\Delta x_1^2] \quad (9.27)$$

だから、

$$\lim_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \Delta / \Delta x_1^2 = f_{x_1x_2}(a, b) \quad (9.28)$$

が得られるが、 x_1 と x_2 を入れ替えても定理の前提は変わらないので、 $f_{x_1x_2} = f_{x_2x_1}$ である。

9.8 偏微分と関数の定義域についての注意

関数 f の偏微分は、関数の定義域が閉集合のときその境界では、まともな意味では定義されないことに注意。したがって、たとえば $f(x, y)$ が、 xy -面上の α をパラメタとする滑らかな曲線 $C: (x(\alpha), y(\alpha))$ の上で定義されている場合、一般には偏微分は定義できないから

$$\frac{df}{d\alpha} = f_x \frac{dx}{d\alpha} + f_y \frac{dy}{d\alpha} \quad (9.29)$$

は、 f がこの曲線 C の管状近傍で定義されていない限り、意味がない。 f は C 以外で定義されていないかもしれないし、あるいはそこでは恒等的に 0 かもしれない。

以上は自明な注意である： f が曲線 C に制限されるとたとえば x で偏微分できなくなるが、このような例は熱力学に往々にして現れる。たとえば化学組成 \tilde{N} を変数に熱力学量を表現したとき熱力学的な関数 $S = S(E, V, \tilde{N})$ を E で偏微分しようとしても \tilde{N} を固定すると E を変化させることは普通不可能。のちに説明するように、 \mathbf{N} の全体の集合を \mathcal{C} 、 \tilde{N} の全体を W と書け

²¹¹William Henry Young (1863-1942) による; https://en.wikipedia.org/wiki/William_Henry_Young.

ば, 今の場合, $R_{E,V} : C \rightarrow W$ はレトラクション (retraction)²¹²だから, $S = S(E, V, R_{E,V}(\mathbf{N}))$.
これを E で偏微分することは化学反応が進行する場合でも可能である. これが物質座標を導入する意義である²¹³.

9.9 微分形式²¹⁴

一般に n 次元空間に n 個の関数 f_i があるとして,

$$\omega = \sum_{i=1}^n f_i dx_i \quad (9.30)$$

を 1-形式 1-form (一次微分形式 1-form) と呼ぶ. (9.18) はその例である.

9.10 完全形式

1-形式がある関数の全微分で書けると, つまり (9.18) のように $\omega = df$ と書けると, その 1-形式は完全形式 *exact form* と呼ばれる.

9.11 外微分

微分形式には外微分 *external differentiation* d という操作が定義できる:

(i) (強微分可能な) 関数 f に施せば全微分 (\rightarrow 9.3)

$$df = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (9.31)$$

を与える²¹⁵.

(ii) 独立変数の微分 dx_i に施したものは (独立変数を 2 階微分するのだから) ゼロである: $d(dx_i) = 0$.

微分形式の掛け算には記号 \wedge (ウェッジ) を使い,

$$dx_1 \wedge dx_2 = -dx_2 \wedge dx_1 \quad (9.32)$$

²¹²レトラクションとは, ある位相空間からその部分空間への, その部分空間のすべての点の位置を保つ連続写像のこと.

²¹³この項目を明確に書くにあたって, 辻下徹氏にご教示を仰いだことを謝意とともに記す.

²¹⁴深谷賢治「解析力学と微分形式」(岩波講座現代数学への入門 18)の第二章あたりが適当な入門だろうが, 森田茂之「微分形式の幾何学 1」(岩波講座現代数学の基礎 25)の第二, 三章の方が能率がいいかもしれない.

注意 ただし, 数学ではほとんどの場合出てくる関数は無限階連続微分可能とされているのに対して, 熱力学ではそうタチがいいとは限らない.

²¹⁵数学では f はしばしば無限階微分可能と仮定される. このユニットではそうは仮定しないが必要なだけ微分可能として話を簡単にする.

のような反可換性を約束する以外，普通の掛け算と同様の結合や分配則は満たすものとする．したがって，同じものの積はゼロ: $dx_1 \wedge dx_1 = 0$.

$dx_1 \wedge dx_2$ は x_1 方向の微小長さのベクトル dx_1 と x_2 方向の微小長さのベクトル dx_2 が作る長方形の面積と解釈できる．このとき長方形には裏表があり，裏返すと符号が変わると考える． $dx_2 \wedge dx_1$ は裏返った長方形と考えるので (9.32) のようになる²¹⁶.

(iii) $d(fdx) = df \wedge dx$.²¹⁷

(9.12) を (iii) を使って外微分すると， f が二階偏微分可能なら Young の定理 9.7 から $d^2 f = 0$ がわかる:

$$d^2 f = df_{x_1} \wedge dx_1 + df_{x_2} \wedge dx_2 \quad (9.33)$$

$$= (f_{x_1 x_1} dx_1 + f_{x_1 x_2} dx_2) \wedge dx_1 + (f_{x_2 x_1} dx_1 + f_{x_2 x_2} dx_2) \wedge dx_2 \quad (9.34)$$

$$= f_{x_1 x_1} dx_1 \wedge dx_1 + f_{x_1 x_2} dx_2 \wedge dx_1 + f_{x_2 x_1} dx_1 \wedge dx_2 + f_{x_2 x_2} dx_2 \wedge dx_2 \quad (9.35)$$

$$= f_{x_1 x_2} dx_2 \wedge dx_1 + f_{x_2 x_1} dx_1 \wedge dx_2 \quad (9.36)$$

$$= (f_{x_2 x_1} - f_{x_1 x_2}) dx_1 \wedge dx_2 = 0. \quad (9.37)$$

これでわかるように，一般に， $d^2 = 0$ である．

9.12 閉形式

もしも 1-形式

$$\omega = \sum_i f_i(x_1, \dots, x_n) dx_i \quad (9.38)$$

を外微分したとき $d\omega = 0$ になるならば， ω は閉形式 *closed form* と呼ばれる．計算すればすぐ分かるように

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (9.39)$$

ならば ω は閉である．(9.39) は熱力学では Maxwell の関係 *Maxwell's relation* と呼ばれている．

この関係は $\omega = dF$ (\rightarrow 9.7) の場合には偏微分の順序の交換可能性:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \quad (9.40)$$

²¹⁶ベクトル積を思い出そう．

²¹⁷これは微分形式の積の外微分のほんの特殊な場合である．

を意味している。

9.13 Poincaréの補題

9.12 で見たように，完全形式は閉形式だ．逆は真だろうか？，つまり， $d\omega = 0$ であるならば， $\omega = dF$ であるような関数 F があるだろうか？

一点可縮な集合 (\rightarrow 5.7) の上ではこれは正しい，つまり一点可縮な集合の上で定義された閉形式はいつも完全形式である．これを Poincaré の補題 Poincaré's lemma という．

平衡状態の全体 \mathcal{E} は熱力学空間において一点可縮なので (\rightarrow 5.9) 熱力学では E が二階微分可能である限り，Poincaré の補題が成り立つ．

9.14 線積分

ここでは簡単のために (区分的に) C^1 -関数によるパラメタ表示のできる曲線のみを扱う．

n -空間²¹⁸に長さを持った連続曲線 C があるとする²¹⁹．1-形式 $\omega = \sum_{i=1}^n f_i dx_i$ を曲線 C にそって線積分するとは，曲線 C が (区分的に) C^1 -関数によるパラメタ表示ができると仮定しているので， $x = c(t)$ と書くとき

$$\int_C \omega = \int_0^1 \sum_i f_i(c(t)) \cdot c'(t) dt \quad (9.42)$$

を計算することである．

そこで，考えている空間の2点 A と B を繋ぐこのような曲線 $x = c(t)$ に沿って完全形式 $\omega = dF$ を積分することは， $c(0) = A$, $c(1) = B$ であるから

$$\int_C \omega = \int_0^1 \frac{dF(c(t))}{dt} dt = F(B) - F(A). \quad (9.43)$$

つまり，完全形式の積分の結果は始点と終点の位置のみによる．

²¹⁸ 「 n -空間」は n -次元空間の意味である．一般に，次元が n の幾何学的な何か XXX は n -XXX と書く．

²¹⁹ 《長さを持った連続曲線》曲線が (区分的に) C^1 -関数によるパラメタ表示ができるときは， $x = c(t)$ と書くと，曲線の長さは

$$L = \int_0^1 \|c'(t)\| dt \quad (9.41)$$

で与えられる．ただし， $\| \cdot \|$ はベクトルの長さである．

9.15 線積分の経路依存性: 例

熱力学で状態関数 (→5.4) を計算するには, その微分が完全形式なので, いかなる経路を使っても初期状態さえ分かっていたら終状態でのその値を計算することができる (→9.14). 特に, 閉じた曲線に沿って一周線積分すれば結果はゼロになる.

微分形式 ω の完全性をチェックすることは, その閉性をチェックしただけでは一般にはわからないが, 9.13 からわかるように, その定義域に穴などなければ, $d\omega = 0$ を確認するだけでいい. つまり, 至る所で Maxwell 関係が成り立っていることを見ればいい. 熱力学では, 平衡状態の全体 \mathcal{E} は一点可縮 (→5.7) だから, それで十分である.

$d\omega = 0$ を確認するには, 外微分としてこれを計算すればいい ((→9.11)).

ここで二変数の例を詳細に計算しておこう.

$$\omega = y^2 dx + 2x(y+1)dy. \quad (9.44)$$

(i) これは閉じてない: $d\omega \neq 0$.

そのためには “Maxwell の関係” をチェックするのが一つだが, (まったく同じことではあるが) 外微分 (→9.11) を使うのがスマート:

$$d\omega = 2ydy \wedge dx + 2(y+1)dx \wedge dy = [2(y+1) - 2y]dx \wedge dy \neq 0. \quad (9.45)$$

(ii) ω の線積分は経路による: 原点から (1,1) まで積分するのに, A: $y = x^2$ に沿うのと, B: 半円 $x^2 + (y-1)^2 = 1$ 沿って反時計回りに積分するのを比べてみよう.

線積分をするには曲線をパラメタ表示するのが有効である.

A: $x = t, y = t^2$ ($t \in [0, 1]$) とすると

$$\int_{y=x^2 \text{ for } x=0 \rightarrow 1} [y^2 dx + 2x(y+1)dy] = \int_0^1 dt [t^4 dt + 2t(t^2+1)2t dt] \quad (9.46)$$

$$= \int_0^1 dt (5t^4 + 4t^2) = 1 + 4/3 = 7/3 \approx 2.33. \quad (9.47)$$

B: $x = \sin t, y = 1 - \cos t$ ($t \in [0, \pi/2]$) とすると

$$\int_0^{\pi/2} [(1 - \cos t)^2 \cos t dt + 2 \sin t (2 - \cos t) \sin t dt] \quad (9.48)$$

$$= \int_0^{\pi/2} dt [4 - \cos t - 6 \cos^2 t + 3 \cos^3 t] \quad (9.49)$$

$$= 2\pi - 1 - 6 \times \frac{\pi}{4} + 3 \times \frac{2}{3} = \frac{\pi}{2} + 1 \approx 2.57. \quad (9.50)$$

確かに線積分の結果は経路に依っている.

(2) 次の 1 形式は完全形式である:

$$\omega = y^2 dx + 2xydy. \quad (9.51)$$

(i) $d\omega = 0$ を確認しよう.

$$d\omega = 2ydy \wedge dx + 2ydx \wedge dy = [2y - 2y]dx \wedge dy = 0. \quad (9.52)$$

しかし、一般にはこの確認だけでは完全性を示すには不十分である。たとえば

$$\xi = (-ydx + xdy)/(x^2 + y^2) \quad (9.53)$$

を原点を中心にした半径 1 の円板から原点を除いた領域 (これは一点可縮ではない) で考えよう。 $d\xi = 0$ である。そして $\xi = d \operatorname{Arctan}(y/x)$ と形式的には計算できるが、これは一価関数の微分ではない。

(ii) 上と同じに A, B に沿う (9.51) にある ω の線積分をしよう。A では

$$\int_{y=x^2 \text{ for } x=0 \rightarrow 1} [y^2 dx + 2xy dy] = \int_0^1 dt [t^4 dt + 2t(t^2)2t dt] \quad (9.54)$$

$$= \int_0^1 dt 5t^4 = 1. \quad (9.55)$$

B では

$$\int_0^{\pi/2} [(1 - \cos t)^2 \cos t dt + 2 \sin t (1 - \cos t) \sin t dt] \quad (9.56)$$

$$= \int_0^{\pi/2} dt [2 - \cos t - 4 \cos^2 t + 3 \cos^3 t] \quad (9.57)$$

$$= \pi - 1 - 4 \times \frac{\pi}{4} + 3 \times \frac{2}{3} = 1. \quad (9.58)$$

(iii) $\omega = d(xy^2)$ だから、もちろん $xy^2(x=y=1) - xy^2(x=y=0) = 1$ になる。

9.16 2-形式の積分

独立変数の微分二つの外積 $dx_1 \wedge dx_2$ などの線形和を 2-形式 2-form というが、2次元空間で考えると、それは $\omega = f dx \wedge dy$ の形しかない。二次元図形 m の上でのその積分を次のように定義する:

$$\int_m \omega = \int_m f dx dy, \quad (9.59)$$

微分形式の積分は普通の積分のように線形であると定義する:

$$\int_m (\omega + \omega') = \int_m \omega + \int_m \omega'. \quad (9.60)$$

当然ながら $dy \wedge dx$ の積分はマイナスになる (\rightarrow 9.11 (ii)). m を $\varepsilon_x \times \varepsilon_y$ の (x, y) の周りの小さな矩形とすれば、 f が連続ならば、

$$\int_m \omega \simeq f(x, y) \varepsilon_x \varepsilon_y \quad (9.61)$$

である。

9.17 積分変数の変換: Jacobian

f は (X, Y) の関数であるとする. 写像 $(X, Y) \mapsto (x, y)$ が図形 M を m に変換するとしよう²²⁰. そうすると,

$$\begin{aligned} \int_M f(X, Y) dX \wedge dY &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x dx + X_y dy) \wedge (Y_x dx + Y_y dy) \\ &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x Y_y dx \wedge dy + X_y Y_x dy \wedge dx) \\ &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) [X_x Y_y - X_y Y_x] dx \wedge dy. \end{aligned} \quad (9.62)$$

これはよく知られている変数変換の公式で $[\]$ の中にあるのはヤコビアン *Jacobian* である:

$$X_x Y_y - X_y Y_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{\partial Y}{\partial x} \\ \frac{\partial X}{\partial y} & \frac{\partial Y}{\partial y} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (9.63)$$

つまり,

$$dX \wedge dY = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} dx \wedge dy \quad (9.64)$$

である. これで 2-形式の積分と変数変換がわかった.

9.18 Young の定理あるいは Maxwell の関係のヤコビアンによる表現

$\omega = \sum x_i dX_i$ を完全 1-形式 (\rightarrow 9.10). とすると

$$0 = d\omega = \sum dx_i \wedge dX_i. \quad (9.65)$$

特に二変数のみ変化するとすればこれからもちろん Young の等式 (\rightarrow 9.7) が出る. これを $X_i X_j$ 平面の一点の周りの微小 2-立方体 (正方形) $\varepsilon = \varepsilon_i \times \varepsilon_j$ で積分すれば²²¹

$$0 = \int_\varepsilon [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] \simeq - \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right)_{X_j^c} \varepsilon_i \varepsilon_j + \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (9.66)$$

²²⁰ 簡単のために, 写像は微分同相とする (つまり, 一対一双方向に微分可能とする).

²²¹ 以前と同様, 下付きの X_i^c は独立変数全体の集合から X_i を除外する, という意味である.

また,

$$0 = \int_{\varepsilon} [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] = \int_{\varepsilon} \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] dx_j \wedge dX_j \quad (9.67)$$

$$\simeq \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (9.68)$$

$X \rightarrow x$ は微分同相なので, Young の等式 (\rightarrow 9.7 あるいは, いわゆる Maxwell の関係) は, もしも Jacobian が連続ならば²²²

$$\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} = -1 \quad (9.69)$$

と同値である²²³. ただし, 以上で, 偏微分で一定に置かれている独立変数は書かれてないすべての独立変数であるが, ヤコビアンとしては実質的に 2×2 の部分のみ考えればいい.

²²²特に, ここに出てくる偏微分がすべて連続ならば. Maxwell の関係を熱力学で論じるときにはいつでもこの条件は満たされている.

²²³ $\partial(S, T)/\partial(V, P) = 1$ は昔から知られていて, その「証明」はエネルギー保存則が核心である, などと書いたものもあるが, ここに見たように物理と無関係なただの数学的な関係である.

10 熱力学空間の構造

10.1 断熱可逆準静的過程の可能性

熱力学空間の中で平衡状態全体の集まりを \mathcal{E} としよう. その中の点 P を取りその操作座標面への射影を P' とする (図 10.1).

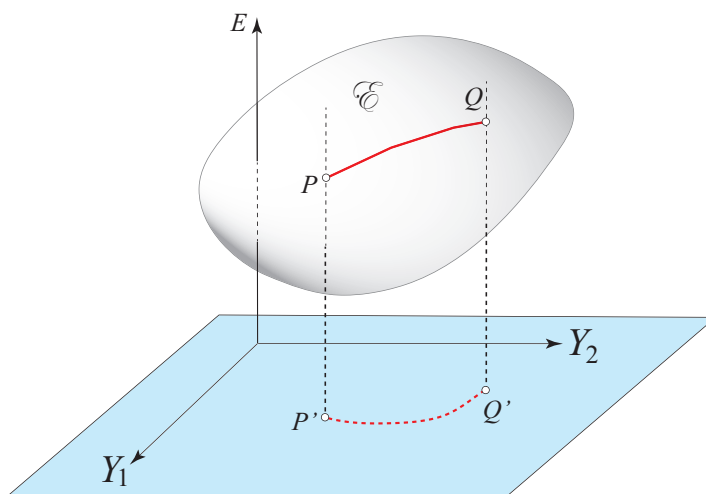


Figure 10.1: ある系の平衡状態の全体 \mathcal{E} (実際にはこれは有限集合ではないが便宜上そのように描いてある) とその中の断熱準静的可逆過程; 垂直の破線は操作座標一定の線を表す. P' から Q' に操作座標面上の赤い曲線にそって操作座標 (薄青い面がそれで張られている) を断熱準静的可逆変化させると, 内部エネルギー E は $dE = \omega + \zeta$ に従って P から Q への赤線にそって変化する.

われわれの方針は非熱的巨視物理と化学に基づいて (\rightarrow 1.3) 熱力学を順を追って展開することだ. 非熱的巨視物理と化学が許す限り操作座標を断熱準静的で可逆に変化させることができる. 系の内部エネルギー E は一般仕事形式 (3.10 の ω + 4.12 の ζ) に従って変化する. この結果, \mathbf{Y} 面への射影の位置 P' が指定された任意の平衡状態 $P \in \mathcal{E}$ を通る断熱準静的可逆過程が存在する²²⁴.

²²⁴これは P を通って, P' から Q' に行く操作座標面上のある曲線に射影される, 断熱準静的可逆過程が存在することを主張しているが, その一義性を主張しているわけではない. τ でパラメタづけされた \mathbf{Y} -面上の P' と Q' をつなぐ C^∞ 曲線 $\mathbf{Y}(\tau)$ を考えこの上で一般仕事形式を積分する, つまり

$$dE = \sum_i y_i(\mathbf{Y}(\tau)) Y_i'(\tau) d\tau$$

を積分することで P を通る断熱準静的可逆過程のパスを作ることができる. 定義により, Y_i' は C^∞ だが, $y_i(\mathbf{Y}(\tau))$ は \mathbf{y} と同程度の滑らかさしか持たない. つまり, 一般的には, 連続であることもわれ

10.2 ある平衡状態から断熱過程では到達できない平衡状態がある

以下の考察は今まで説明してきたすべての事実や原理を使う。特に、熱力学の第二法則として Planck の原理 (→8.5) を使うので再録しておこう:

Planck の原理: 「断熱過程の前後において操作座標 (→4.13) が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」 (図 10.2)。特に、エネルギー軸に平行な直線に沿って系の状態は断熱的に下がることはできない。

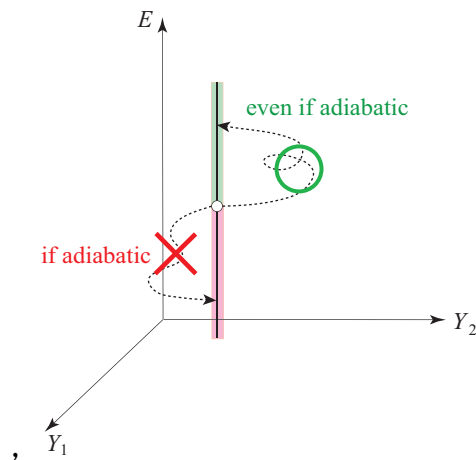


Figure 10.2: Planck の原理: 白丸の状態から赤い部分には断熱過程では行けない; 緑の部分には断熱過程でも行くことができるが、可逆的にはない。ここで垂直の直線は操作座標が一定の過程で行き来できる平衡状態の集合である。

ここで「断熱過程」は (実現できるなら) なんでもいい。とにかくはじめと終わりの平衡状態の操作座標が一致すれば (つまり、仕事座標と物質座標が一致し、その間で何が起っていても断熱なら) いい。物質の系外とのやりとりももちろん許される。そして、断熱とは系と熱的に接している各熱源との間でやりとりする熱がそれぞれ

われは知らない。したがって、解の存在を保証してくれる Peano の定理のようなものさえ使えない。しかし、非熱的な物理・化学においてエネルギーは存在して仕事から計算できているはずだから、解の存在は熱力学以前に保証されていることを事実としてわれわれは受け入れる。しかし、これ以上の条件 (例えば Lipschitz 連続性) を巨視物理は \mathbf{y} について保証しないので解の一義性はわからない。ODE についての初等的なまとめは <http://www.yoono.org/download/pdynamicslectures.pdf> Lecture 3 にある。

熱力学の第二法則を使うとこの解の一義性を示すことができる (→10.3)。ここでの議論には解の存在だけで十分である。

貸し借りなしで総和がゼロになっていればいいのである。特に孤立していることと断熱的であることとは物理としては違うことに注意。

注意 Planck の原理そのものは内部エネルギーが減少することを禁止しているだけである。したがって、10.2 の緑の部分については行けるとも行けないとも何も述べていない。それゆえメタ原理 (→8.4) は当然とみなす。そうでなければ原理の意味が半減する。

10.3 可逆準静的に到達できる点の内部エネルギーは一意に決まる

熱力学空間 (E, \mathbf{Y}) の平衡状態集合 \mathcal{E} の中にある点 P をとる (図 10.3)。10.1 に見たように P' から Q' に行く滑らかな曲線に沿って一般仕事形式を積分した結果の一つを P - Q を結ぶ曲線だとする (→10.1)。

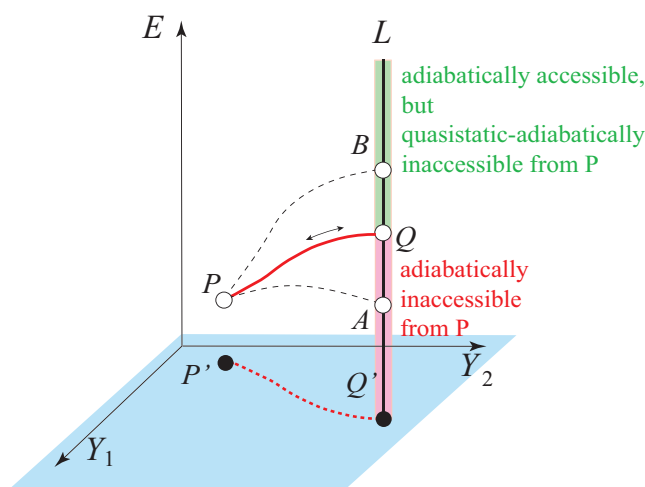


Figure 10.3: P - Q' (図 10.1 と同じく、赤の破曲線) に沿った一般仕事形式の積分は第二法則のおかげで一義的な解曲線 (赤い曲線) を与える。ここで直線 L は操作座標が Q' と同じ平衡状態の集合 (エネルギー軸に平行な直線) である。

Q' を通る操作座標一定の状態の集合を L とする (図 10.3 の Q' を通る垂線である)。図 10.3 の赤い点線で書かれた曲線 P - Q' は (図 10.1 におけると同様に) ある断熱準静的可逆過程の操作座標変化を指定する。この曲線に沿って一般仕事形式を積分した結果が一義的であることはまだ証明していないので、図の中の赤い曲線は図 10.1 におけると同様一つの可能な結果と理解しておく。

Planck の原理によれば、 P から L に沿って Q より下にある部分 (図 10.3) にある赤い部分) にある平衡状態 A に断熱的に行くことはできない; もし可能であれば、 $P \rightarrow Q$ は逆行可能なので $Q \rightarrow P \rightarrow A$ を断熱的に実現できる。しかし、 Q と A はともに L

上にあるので Planck の原理に反する。

では、図 10.3 で Q の上の緑の部分にある B ならどうか? $P \rightarrow B$ は断熱的に禁止されていない (\rightarrow 8.4) が、可逆に行くことはできない; もし可能ならば、 $B \rightarrow P \rightarrow Q$ が断熱的に実現でき Planck の原理が破られる。

こうして、一般仕事形式を曲線 $P' \rightarrow Q'$ に沿って積分するとその結果は一義的で $P-Q$ によって与えられることがわかった。

10.4 断熱可逆超曲面の構成

10.3 の議論は P から断熱準静可逆的に到達できる任意の平衡状態 $Q \in \mathcal{E}$ に適用できることに注意。 Q の内部エネルギーは Q' (つまり、その Y -座標) に連続的によるので、到達可能な Q をすべて集めて、 P を通るすべての断熱準静的可逆過程からなる連続的な超曲面 A_P を作ることができる。 A_P を P を通る可逆断熱超曲面と呼ぶことにしよう。

その作り方から、 P における A_P の勾配は定義されているので A_P は P で強微分可能 (\rightarrow 9.3) でその勾配ベクトルは \mathbf{y} に等しい。

10.5 断熱可逆超曲面は \mathcal{E} を葉層に分ける

10.4 で構成された超曲面 A_P (その中の曲線は図 10.4 では赤い曲線で示されている) を取り、その上の任意の点 Q を選ぶ。この点を通る断熱可逆超曲面 A_Q を前と同様に作ることができる (その中の曲線は図 10.4 では緑になっている)。もしも、 A_P と A_Q が一致しないならば一方が他方より E 軸に沿って上にあるような点 $R \in \mathcal{E}$ がある。 R は A_Q に載っており、 A_Q が A_P より図 10.4 にあるように上方にあるとする。このとき、 R' を R の真下で A_P に載っている状態とすると、 $RQPR'$ という断熱過程が可能になって Planck の原理に反することとなる。

それゆえ、 A_P と一点でも共有するいかなる断熱可逆超曲面も A_P と一致することになる:

$$Q \in A_P \Rightarrow A_Q = A_P. \quad (10.1)$$

こうして、 A_P は至るところ強微分可能な超曲面であることがわかった (図 10.4 参照)²²⁵

²²⁵ \mathcal{E} の境界において、それが局所的に開いてない場合には、境界点を考えることとなるが、その場合には適当な片側微分がある。

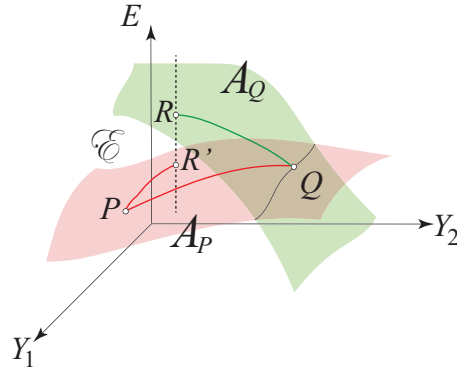


Figure 10.4: 赤い曲線は A_P の上に、緑のは A_Q の上にある。 A_Q に載っている R が A_P に載っていて操作座標が同じ R' の真上にあると仮定した図が描いてある。すべて可逆なので $R \rightarrow Q \rightarrow P \rightarrow R'$ と断熱的に変化でき Planck の原理に反する。

10.6 断熱可逆超曲面はエネルギー軸に沿って順序を変えない

ある平衡状態が与えられるとそれを通る断熱可逆超曲面は一義的に決まる (\rightarrow 10.4)。さらに、 \mathcal{E} は互に排反な断熱可逆超曲面によってミルフィーユのように分割されている²²⁶。この超曲面の積み重なり方は次の意味で (数学的にも標準的な表現として) 単純である。2枚の異なる断熱可逆超曲面をとる。もしも一方が E -軸に平行な直線に沿って他方よりも上にあつたとすると、この同じ上下関係がすべての E -軸に平行な直線について成り立つ。図 10.5 のようなことは以下に説明してあるように生じない。

P' と P は同一の操作座標 (P_Y) を持つものとする。このようなときは、 P' から断熱可逆的に Q' に、また P から Q に断熱可逆に行くこともできる。 P' を出発して Q' に行き、エネルギー軸に平行な直線に沿って断熱的に Q' から Q へと行くことができる。そこで PQ の可逆性を使って、全体として断熱過程で P' から P へと状態を変えることができ、Planck の原理が成立しなくなる。

こうして、2枚の異なる断熱可逆面は \mathcal{E} のどこで見ても内部エネルギー軸に沿って (双方とも存在しているならば) 上下関係が一定していることがわかった。

10.7 断熱可逆超曲面まとめ

今まで示したことをまとめると、平衡状態の集合 \mathcal{E} は可逆準静的な断熱過程で到達

²²⁶ 数学的に、 \mathcal{E} は断熱可逆超曲面によって葉層に分割される *foliated* という。

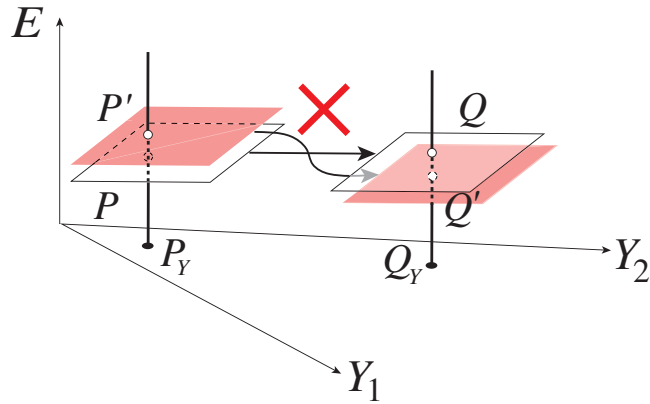


Figure 10.5: 断熱可逆超曲面の上下が入れ替わることはない; 縦の線はエネルギー軸に平行な直線とする.

できる平衡状態の集合からなる強微分可能な超曲面 (断熱可逆超曲面) によって上下関係が判然とした (\rightarrow 10.6) 層序にわけられる (\rightarrow 10.5).

\mathcal{E} 内で操作座標一定の (つまりエネルギー軸に平行な) 直線上の各点はすべて一つそしてただ一つの断熱可逆超曲面内にあるから, これらの断熱超曲面集合と実数のある区間 (エネルギー軸のある部分) とに一対一連続な対応がつく.

断熱可逆超曲面の構成法 (\rightarrow 10.4) は断熱条件下で一般仕事形式 $dE = \sum y_i dY_i$ を積分するのだが, これは断熱条件下で完全形式であり, 要するに, 操作座標面の領域に勾配ベクトル (y_1, \dots, y_m) が定義されていてそのポテンシャル関数が E なのだ. したがって, 断熱可逆超曲面は強微分可能である.

物理・化学的には, 一つの断熱可逆超曲面とは, 系のある状態から散逸なしに (今考えている系で) 純粋に非熱的に生じうる現象の全体であり, 特に化学反応など物質的な面を忘却してよい場合は, 系のある状態から生じうる巨視的電磁気学および力学で議論できるすべての現象が生じる空間である²²⁷. したがって, この超曲面内で生じうることは熱力学と無関係に議論することができる. 熱力学は, 異なった葉層間の転移も議論しうるようにすることで巨視物理の視野を拡張するのだ.

²²⁷ とはいえ, 熱力学が取り扱える系は加法的な系 (\rightarrow 2.11) であったことを忘れないようにしよう.

C 補講 熱力学空間の経路の実現可能性

C.1 なぜ経路の物理的実現可能性を考えるか

ある与えられた系の平衡状態の全体は凸集合である(→5.9). よって \mathcal{E} 中の任意の点 P と別の任意の点 Q を結ぶ連続曲線が \mathcal{E} の中にある. この経路は実際の物理化学的な準静的な可逆過程(→A.6)として実現できるだろうか?²²⁸ 熱力学の教科書はしばしば \mathcal{E} 内で任意の二つの平衡状態を結ぶ過程は実現可能だと(いつもはっきり言うとは限らないが)仮定するので, 以下の議論は論じるまでもないとして無視される. しかし, \mathcal{E} 内の勝手な連続経路が準静的可逆過程として実験的に実現できることを示しておくのは重要である. これがあって初めて熱力学を \mathcal{E} 内の任意の経路に沿って自由に適用できることになるからだ.

C.2 断熱可逆過程

10.3で論じたように, 一般仕事形式 $\omega + \zeta$ を \mathcal{E}_P (P を通る E が一定の超平面)に載っている P と Q' をつなぐ連続曲線に沿って積分すると(図10.2), P と(A_P の上)に載っている Q' と操作座標が一致する)ある点 Q をつなぐ経路ができる(→10.4). よって, P と Q をつなぐ断熱可逆準静的な過程が存在する. 繰り返すが, この可能性はあくまで熱力学の外から持ち込まれた巨視物理による結果である.

C.3 操作座標を保っての E の変化

Planckの原理(→8.5)は E 軸に沿って垂直な状態変化を論じる. 図10.2で断熱的に破線に沿って E を減少させることはできないが, 増加させることは可能である. 後者は, 実際的には仕事を熱の散逸によって変換することで可能になる. そうなら断熱でなしに同じことができいいはずだ,

そこで, 次の仮定を明示的におくこととしよう:²²⁹

系はその状態が \mathcal{E} にある限り熱をその環境と操作座標を変えずに可逆準静的に交換することができる.

²²⁸準静的であることがその経路を逆に辿ることを許してくれるとは限らないことに注意. もしも, 系が他の系と相互作用してないならば通常準静的であれば逆行可能である.

²²⁹熱力学のメタ原理(→8.4)をPlanckの原理に適用すれば, 非断熱的な可逆変化で自由に操作座標一定条件下で内部エネルギーを変化させることができることとなるが, ここでは, ことをはっきりさせるために(純論理的には不要だろうが)この仮定を書いておく.

この自然な仮定によって、任意の二つの平衡状態間に可逆準静的な過程が実現できることとなる (→C.4).

C.4 任意の二つの平衡状態は可逆準静的につなぐことができる

与えられた系の勝手な二つの平衡状態 P と Q を考える. Q と同じ操作座標を持ち A_P (→10.3) に乗っている点 Q^* をとる (つまり, Q^* は Q を通る E 軸と平行な直線と A_P の交点である). 10.3 に論じたように, こうして P から Q と同じ操作座標を持った Q^* への断熱可逆準静的過程が実現できる. ここでもしも $Q = Q^*$ ならこの断熱過程が求める過程であるが, 一般にはこの二つの状態は同じでない. その時は, 操作座標を保って系を可逆準静的に熱するか冷やすかすれば良い (→C.3). したがって任意の二つの平衡状態を準静的可逆過程で結ぶことができる.

C.5 任意の連続曲線は準静的可逆過程として実現できる

与えられた系でその平衡状態の全体 \mathcal{E} は弧状連結 (→5.7) なので, その二点 P と Q をつなぐ連続曲線が \mathcal{E} の中にある.

この曲線を準静的可逆過程 (→A.6) として実現できるか?

熱力学空間はユークリッド空間とみなせる (→5.2) から, 同じ2点をつなぐ二つの連続曲線の間の距離を定義することができる²³⁰. \mathcal{E} 中で P と Q をつなぐ与えられた連続曲線にいくらかでも近く物理的に実現もできる断熱可逆準静的過程と E 軸に平行な線分の組み合わせで作れる経路を作ることができる.

よって, \mathcal{E} 内の任意の二つの平衡状態を結ぶ連続経路は準静的可逆過程として実現できる.

C.6 任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する

Mayer-Joule の原理 (→7.13) のおかげで, 仕事を供給することで系に断熱操作で実質的に熱を加えることができる. しかし, Planck の原理 (→8.5) は断熱的に熱を除去することはできないことを意味している.

そこで状況が図 C.1 の左の場合は Q^* から Q に断熱不可逆的に行くことができるので, P から Q への断熱過程が実現できる. しかし, 状況が図 C.1 の右の場合は Q^* から Q に断熱的には行けない. この場合は Q から Q^* へは断熱的に行くことがで

²³⁰いろいろな方法があるが, 例えば, Frechét 距離が使える.

きるので、 Q から P への断熱過程が実現できる²³¹。

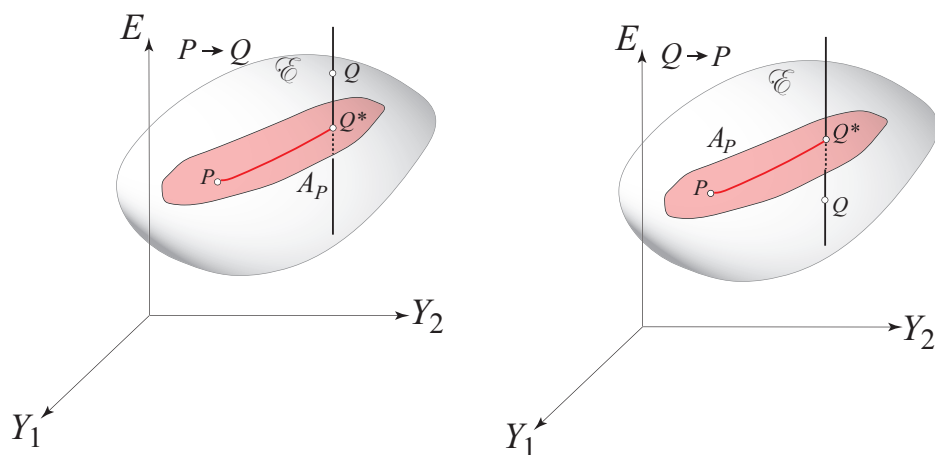


Figure C.1: 左: P から Q^* には断熱的に行ける. もしも Q^* が Q より小さな内部エネルギーを持っているならば Q^* から Q に垂直に (断熱不可逆的に) 行くことができる. 右: もしも Q が Q^* より下にあると, 断熱的に Q^* から Q に行くことはできない. しかし, 断熱的に Q から Q^* にはいける. P - Q^* は可逆なので Q から P へ断熱的に行ける.

よって, 任意の平衡状態の対をとると, 少なくとも一方から他方への断熱過程が存在することがわかった²³²。

²³¹何度も繰り返すが, Q と Q^* の化学組成は通常同じではない.

²³²これは Lieb-Yngvason の比較仮説 (あるいは比較定理) と言われ, 彼らの主要な理論的結果である. しかし, 熱力学は「物理的」熱力学でなくてはならないので, これを純粋に熱力学の中で証明しようとするのは, 筆者には, 邪道に見える.

11 エントロピーの構成

11.1 断熱可逆超曲面上で一定値を取る強微分可能な状態関数‘エントロピー’が定義できる: 概説

10.7にまとめられているように、平衡状態の集合 \mathcal{E} は可逆準静的に断熱条件下で互いに移り変わることでできる平衡状態の集合からなる強微分可能な超曲面(断熱可逆超曲面)によって上下関係が判然とした(\rightarrow 10.6)層序にわけられる。10.6で見たようにこれらの葉層は E 軸に沿って順序づけされている。大事なことは、各葉層は一對一連続に(つまり、同相的に、実際には微分同相として構わない)実数のある区間(系の内部エネルギー E の値)と対応していることだ。

そこで、 \mathcal{E} のこの幾何学的構造(葉層構造)をうまく捉える微分可能関数 S を次のように定義できる: 各葉層の上では一定値を取りエネルギー軸に沿っては狭義単調増加である: つまり、各操作座標値 \mathbf{Y} において、 $E < E' \Rightarrow S(E, \mathbf{Y}) < S(E', \mathbf{Y})$ 。ただし、 (E, \mathbf{Y}) も (E', \mathbf{Y}) も \mathcal{E} に属するとする。

11.2で議論するように、 \mathbf{Y} 一定条件下で、 S を内部エネルギー E について微分可能であるように定義できる。

注意 ここでやっていることは、エントロピーと呼ばれることになる状態関数 S を許される限り都合よく定義することである。そういうものが存在していると証明しているのではない。 \mathcal{E} に自然に備わっている構造を捉えることができる都合のいい状態関数 S が構成できる、と言おうとしているのだ。われわれの基本的態度は、平衡状態の全体が上下関係が一定した葉層に分割されているという「幾何学」が自然現象の本質であり、エントロピーはその表現手段「に過ぎない」というものである。

11.2 準静的断熱超平面はエネルギー軸に沿って熱の出入りで上下できる

この関数 S の値はどうやったら変えられるか?

定義によって、操作座標をとめて内部エネルギーを増加させることができれば増加する。これはつまり、系に熱 Q を加えれば増加するということだ(\rightarrow C.3)。ここでこの過程は熱力学空間の中で行われているから「熱を加える」とは準静的可逆的に熱を加えるということである²³³。

S は E の増加関数であるとしたから、微少量(無限小)の熱 $\delta Q > 0$ を系に加える

²³³そういうことが実際に可能であることは(\rightarrow 14.11)で見るが、一般的にはC.3で要請されている。

と S は増加しなくてはならない (\rightarrow 11.1) が、狭義単調性から対応する変化について $\delta S > 0$ でなくてはならない。そこで $\delta S \propto \delta Q$ を要求してかまわない。これから、 S を示量量としてよいことがわかる。今の場合内部エネルギーの変化 δE も無限小なので、 E と S の関係は少なくとも操作座標一定の条件下で偏微分可能として構わない。

ここでもう一度注意しておくが、 S が E の関数として微分可能であることを証明しているのではない。われわれは \mathcal{E} の葉層構造をできるだけ都合よく表現するように関数 S を構成しようとしているのだ。

11.3 $S(E, \mathbf{Y})$ は熱力学座標について偏微分可能である

S 一定のある葉層 (つまりある可逆断熱超曲面) が $E = E(\mathbf{Y})$ と表現されるとしよう。ここでこの葉層の中で操作座標を \mathbf{Y} から $\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}$ へと変化すると、状態座標は $(E(\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}), \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y})$ に変化する。この葉層の中で S は一定だから

$$S(E(\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}), \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) = S(E(\mathbf{Y}), \mathbf{Y}) \quad (11.1)$$

であるが、 S の E による偏微分可能性と葉層 $E = E(\mathbf{Y})$ の強微分可能性から

$$S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) + \frac{\partial}{\partial E} S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) \frac{dE(\mathbf{Y})}{d\mathbf{Y}} \delta\mathbf{Y} + o[\delta\mathbf{Y}] = S(E, \mathbf{Y}). \quad (11.2)$$

つまり²³⁴,

$$S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) - S(E, \mathbf{Y}) = -\frac{\partial}{\partial E} S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) \frac{dE(\mathbf{Y})}{d\mathbf{Y}} \delta\mathbf{Y} + o[\delta\mathbf{Y}]. \quad (11.3)$$

ここで各 \mathbf{Y} で S は E に関して微分可能なので右辺に出ている微係数は有界である。したがって、 $S(E, \mathbf{Y})$ は \mathbf{Y} に関して偏微分可能 (実際には、強微分可能) であることがわかった。

よって、 S は熱力学座標に関して偏微分可能としてよい。

11.4 可逆断熱面で表現した熱接触

二つの系 I と II を熱接触 (\rightarrow 7.11) した複合系を全体としては断熱条件下におき、しかも各系の操作座標は一定に保つとする; 一般仕事でエネルギーが出入りすることはない。この二つの系の間で熱 δQ が交換されるものとする。たとえば

$$\delta Q_{\text{I}} = \delta Q, \quad \delta Q_{\text{II}} = -\delta Q \quad (11.4)$$

²³⁴ここで E はいかなる値でも実現する値なら構わず一様に上の等式が成り立つ。

とする。各系での S の変化は $\delta S \propto \delta Q$ が要求されている (→**11.2**) ので、適当な状態関数 θ_I, θ_{II} を取ることによって (これらは、実際には、各系での S の E による偏微分係数である), $\delta Q_I = \theta_I \delta S_I$, $\delta Q_{II} = \theta_{II} \delta S_{II}$ と書くことができる。複合系の S はその示量性つまり分割加法性 (→**11.2**), から $S = S_I + S_{II}$ で、しかもこの変化が複合系にとって断熱可逆過程なので同じ葉層内の話であるから

$$0 = \delta S = \delta S_I + \delta S_{II} = \delta Q \left(\frac{1}{\theta_I} - \frac{1}{\theta_{II}} \right) \quad (11.5)$$

となる。つまり, $\theta_I = \theta_{II}$; 二つの系が熱平衡 (→**7.11**) にあれば θ は一致する。逆に, θ が一致すれば熱の交換が可逆になるのだから, 熱平衡にある。ここで $\theta_I < \theta_{II}$ であるとすると, $\delta Q > 0$ のとき, つまり I が熱の形でエネルギーを得て, II が同じ量のエネルギーを失う場合,

$$\delta S = \delta Q \left(\frac{1}{\theta_I} - \frac{1}{\theta_{II}} \right) > 0 \quad (11.6)$$

になる²³⁵。今考えている微小変化では, 断熱過程でエントロピー一定面より上方に (第二法則で許される方向に →**8.3**) 状態が変化するから, I は II に比べてより冷たい系 (→**7.11**) であることがわかる。

11.5 温度とは何か: 絶対温度

熱平衡のときだけ一致し, より熱い系 (→**7.11**) がより大きな値になる示強的な状態量を一般に (経験) 温度 *empirical temperature* という²³⁶。特に **11.4** に出てきた経験温度を絶対温度 *absolute temperature* と定義し, 今後は T と書く。そして今後 S を系のエントロピー *entropy* と呼ぶ。

dQ で可逆的に系に流入する熱量を表現する 1-形式とすると (dQ は一体で一つの記号であって熱の微分形式とでも呼ぶべきもので Q の微分を表しているわけではない; q と書く)

$$dS = \frac{1}{T} dQ \quad (11.7)$$

で与えられる dS は状態関数の変化であるから完全微分 (→**9.10**) である。したがって, T は微分形式 dQ の積分因子 *integrating factor* である。

²³⁵厳密に言うと, ここでやっている ‘直接的’ 計算は熱力学的には正当でない; S の変化は (後で **14.11** でやるように) はじめとおわりの平衡状態を可逆過程で結んで熱力学的計算はすべきだ。しかし, 今の場合のような無限小過程では, このような計算でいい。

²³⁶しかし, いわゆる経験温度が経験だけから抽出されたものかどうかは **3.8** で考えたように微妙である。ここに出てきた θ のみが疑問の余地のない経験温度であるかもしれない。

操作座標 \mathbf{Y} 一定の準静的可逆変化において dQ を加えることは内部エネルギーを変化させることだから

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{Y}} = T \quad (11.8)$$

と書くことができるので、この偏微分で絶対温度 *absolute temperature* の定義としてもよい。ただし、 \mathbf{Y} 一定という条件は系外との物質のやりとりがないことを意味するので次のように書くこともできる (化学反応は生じてかまわない):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{X}, \text{閉}} \quad (11.9)$$

ここまで S の単位を明示してないので、温度 T の単位も決まってない。後に見るように、1モルの理想気体の状態方程式を $PV \propto T$ の形にすると、この式の中の T と (11.8) の中の T は比例する (→15.4)。 $R = PV/T$ の値と単位を約束することで T および S の単位が決められている (→11.12)。

11.6 熱力学空間の構造とエントロピー: まとめ

ここまでに議論した熱力学空間の構造とそれを解析的に表現しているエントロピー S についてまとめておこう。

- (1) 熱力学空間は可逆準静的断熱面に一致するエントロピー一定で定義される強微分可能超曲面による単純な葉層構造を持つ (→11.1)。
- (2) 操作座標一定の条件下でエントロピーは内部エネルギーの狭義単調増大関数であり (→11.2), 系に熱 dQ を可逆準静的に加えるとエントロピーは $dS = dQ/T$ だけ変化する (→11.5)。
- (3) (1) と (2) から S は熱力学座標の偏微分可能な示量的な状態関数であることがわかる²³⁷
- (4) Planck の原理 (→8.5) は断熱過程ではエントロピーが減少することは絶対になり、と言い換えることができる。

11.7 断熱到達可能性とエントロピー

ある系の平衡状態の総体を \mathcal{E} とする。もしも平衡状態 $B \in \mathcal{E}$ が別の平衡状態 $A \in \mathcal{E}$, から断熱条件下で到達できるとき、 B は A から断熱到達可能 *adiabatically accessible*

²³⁷ ここまでではエントロピーの強微分性は言えてない。それは 13.7 で示される。

であると言い、次のように書くことにしよう:

$$A \prec B. \quad (11.10)$$

三つの平衡状態 $A, B, C \in \mathcal{E}$ について, $A \prec B$ かつ $B \prec C$ ならば $A \prec C$ である (遷移性 transitivity). また反対称 ($A \prec B$ かつ $A \neq B$ ならば $B \not\prec A$) で反射的 ($A \prec A$) でもある. 数学では, このような関係を部分順序関係 partial ordering relation (or *partial order*) という. もしもすべての $A, B \in \mathcal{E}$ について, 少なくとも $A \prec B$ か $B \prec A$ のどちらかが成り立つとき, \prec は全順序 *total order* とされる.

もしもある集合 U に全順序関係 \prec が導入できるならば, U を定義域とし

$$x \prec y \Rightarrow f(x) \leq f(y) \quad (11.11)$$

が成り立つような関数 f を作ることができる.

断熱到達可能性が全順序を定義することを C.6 で示したので, 断熱過程で単調増大する関数を定義できることがわかる. エントロピー S はまさにそういう関数である.

不可逆性がはじめとおわりの状態を順序づけることを理解するのは容易である. そこで, エントロピーの存在は自明だし, 平衡状態に限るものではないだろう, と思うかもしれない. しかし, 自明でない部分は, この順序が全順序であることだ²³⁸.

さらにエントロピーの連続微分可能性などを証明するためにはこれだけでは甚だ不十分で, いろいろと物理の立場からはあまり自然でない技術的な仮定が必要になる. そこで, 本書では上に説明した行き方は採用しない.

11.8 Gibbs 関係式

準静的過程について一般仕事は一般仕事形式 $\omega + \zeta$ で表現できるので, 熱力学の第一法則 (\rightarrow 7.13) は

$$dE = dQ + \sum_i y_i dY_i \quad (11.12)$$

であるが, これとエントロピーと熱の可逆変化での関係 $dQ = TdS$ (\rightarrow 11.5) を合わせると

$$dE = TdS + \sum_i y_i dY_i = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j dN_j \quad (11.13)$$

²³⁸Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason, The physics and mathematics of the second law of thermodynamics Phys. Rep **310**, 1 (1999) を見よ. 彼らはこの全順序性を比較原理 *comparison principle* と呼び, その熱力学における証明を彼らの主要な理論的成果だとしている. これからわかるように, 非平衡へのエントロピー概念の拡張は自明から程遠い.

と書ける. この関係が熱力学の基本関係式であることを見抜き熱力学を完成させたのが Gibbs であった (→11.8). そこでこの関係を Gibbs の関係式 Gibbs' relation という.

Gibbs までの熱力学は第二法則を定式化することに主力を注いできたが, Gibbs はその結果得られたエントロピーをつかって熱力学を再定式化し実用的にもきわめて有用な体系に整備した. その出発点が Gibbs がはじめて書き下したこの関係式なのである. 各項は [示強量] × d [対応した (つまり, 共役した) 示量的量] の形の共役対の積からなっていることに注意.

熱力学にとってエントロピーはその核心にある量なので, Gibbs 関係を dS について書く方がしばしば便利かつ自然である:

$$dS = \frac{1}{T}dE - \sum_i \frac{y_i}{T}dY_i. \quad (11.14)$$

注意 Gibbs の最初の論文は化学反応を扱っていないので, 物質座標と化学組成変数を区別する必要がない (→4.8). しかし, 元の論文の記述から見て, それは実験者に操作可能な座標であるので, Gibbs は物質座標だけを導入したことになる.

11.9 Gibbs の関係と化学反応

4.10 で注意したように (11.8 でも注意した) Gibbs 関係に出てくる $d\mathbf{Y}$ に含まれている $d\mathbf{N}$ は実験者が系に加えたり系から除いたりする化学物質の量 (操作量) である. したがって, 化学反応によって (つまり, 化学平衡のシフトによって) 化学組成が実際に変化する量は $d\mathbf{N}$ で表現される保証はない. 実際の化学組成の変化 $d\tilde{\mathbf{N}}$ は通常熱力学座標 E および \mathbf{X} が指定されたとき, 反応写像 R (→4.11) を使って

$$d\tilde{\mathbf{N}} \equiv R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N} + d\mathbf{N}) - \mathbf{N} \quad (11.15)$$

と書ける²³⁹.

Gibbs の関係を化学組成変数 $d\tilde{\mathbf{N}}$ で (平衡シフトの効果も込みにして) 書くこともできる:

$$dE = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j d\tilde{N}_j. \quad (11.16)$$

²³⁹いうまでもなく, $d\mathbf{N}$ を加える前に系は平衡にある: $R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N}) = \tilde{\mathbf{N}} = R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N}^*)$. ここで, \mathbf{N}^* は R の変数として化学組成座標の値と数値的に一致する物質座標を選ぶということを意味している. つまり, $\mathbf{N}^* = \tilde{\mathbf{N}}$ ということの意味する.

これは物質座標の変化として dN を加えることと $d\tilde{N}$ を加えることが同じ平衡状態を与えるからだ。この表現は、(11.13) の dN にその値として $d\tilde{N}$ を代入したという意味であり、 \tilde{N} を独立変数として扱っているわけではないことに注意。すべての成分を独立に変化させることは化学平衡関係があるとできないので、(11.16) で $d\tilde{N}$ を変数の微分と解釈すると独立変数の微分で書かれた数学的にまともな 1-形式ではない。つまり、 $d\tilde{N}$ を化学組成変数の微分と解釈すると (11.16) は Gibbs の関係式とは似て非なるものだ。

Gibbs 関係のキーポイントは E についての操作座標を独立変数とした完全 1-形式だということである²⁴⁰。

11.10 化学反応がある場合の偏微分

物質座標を操作座標に使った場合、Gibbs の関係 (11.13) は

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, N} \quad (11.17)$$

を与える。従来の化学物質の表現は化学組成変数 \tilde{N} によるので、すべての教科書で

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \tilde{N}} \quad (11.18)$$

と書かれている。しかし、 \tilde{N} を固定するためには、一般には、普通の熱力学座標を止めておかななくてはならないから、上の表式に数学的意味はない²⁴¹。

(11.17) は

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \text{closed}} \quad (11.19)$$

と同値である。

次のような表式も成立する:

$$x_i = \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{S, X_j^c, N} \quad (11.20)$$

²⁴⁰ 伝統的な化学熱力学では基本変数は化学組成変数なので、化学反応がある場合、それらは独立変数の組ではなくなる。そこで、化学反応はいつでも凍結できるという要請をすることでこの事態を救うのが伝統である。しかし、すでに見たように、これが第二法則を定式化する際問題を引き起こし、エントロピーさえ確立するのを難しくする。この困難は化学反応進行度を使っても避けられない。

²⁴¹ これを避けるために正直な教科書は \tilde{N} をいつでも好きな時に凍結できることを要請する。しかし、8.5 の注意 2 にあるようにこれで化学熱力学は救えない。

しかし、従来の教科書の表式

$$x_i = \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{S, X_j^c, \tilde{N}} \quad (11.21)$$

は、一般には、意味がない。

いくつかの物質座標を変えながら S や \mathbf{X} を固定しておけるので

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, \mathbf{X}, N_j^c} \quad (11.22)$$

には意味がある²⁴²。

11.11 基本式とは何か

ある系の状態を熱力学的に記述するとは、その系の熱力学空間を設定し、エントロピー S を熱力学座標 (E, \mathbf{Y}) の関数として与えることである。そこで $S = S(E, \mathbf{Y})$ を系の基本式 *fundamental equation* という。

基本式は個々の系を熱力学的に記述するものであり普遍的な方程式ではないから、ある特定の系の基本式を熱力学が与えることはできない。それは経験則であるか、あるいは何か別の議論によって熱力学の外から与えられる²⁴³。

ある系や物質を記述するとき状態方程式というものをしばしば使う。例えば気体の圧 P 、体積 V および温度 T の間の関係などが有名であるが、熱力学の基本変数 (→3.2) でない T や P が顔を出していることからわかるように、これは熱力学量の間関係ではあるが、基本式ではない。エネルギーに関する情報が欠落している。この事情を理想気体について見ておこう (→11.12)。

²⁴²ここまで従来の教科書が意味のない表現をいろいろしていると書いてきたが、すべての教科書が不正確であるわけではない。例えば、Kirkwood and Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1961) では従来の Gibbs の関係は反応がないときだけ開放系に適用できると書いてある (均一系については p52 に、不均一系については p56 にある)。また p48 にははっきりと、閉じた系については第一法則の表現に化学組成の変化は現れない、と書いてある。

ただし、p101 には、次の記述がある: ‘化学物質の量が変化しうる閉じた系では、

$$dE = TdS - PdV + \sum \mu dN \quad (8.4)$$

これから S および V 一定条件下での化学平衡を論じることができる。’ つまり、混乱が見られる。

²⁴³例えば化学工業で熱力学を応用するとき、詳細な実測データを使う。機械工学で水蒸気を使う熱機関を設計するには実験的にしか得られない蒸気動力サイクルの状態図を使うが、それは経験データの集大成であるいわゆる蒸気表 (例えばこれ) を元に構成するのである。

11.12 理想気体の基本式

理想気体 N モルの圧 P , 体積 V および温度 T の間の関係は, 普通, 状態方程式と言われて

$$PV = NRT \quad (11.23)$$

と書かれる. ここで R は気体定数である²⁴⁴. これはすべての状態方程式同様, 熱力学の結果ではなく, 経験則あるいは何か別の議論による結果である.

理想気体を熱力学的に完全に記述しようとするれば, その熱力学空間を設定し, 熱力学座標の関数としてエントロピーを与えるか, 内部エネルギー E をエントロピーと仕事座標の関数として与える必要がある. 普通の気体の熱力学座標は, 内部エネルギーのほかは体積 V だけである. そこでその基本式は $S = S(E, V)$ の形をしている. 基本式は熱力学が与えるものではないから, それはいくつかの経験事実に基づくなくてはならない. その一つはいわゆる状態方程式 (11.23) である. もう一つは E と何かある変数の関係 (熱的状态方程式 *thermal equation of state* と言われる) である. 理想気体では「 E は温度のみの関数である」という「事実」をこのために使う.

仕事をしないようにして気体を加熱すれば加えた熱がすべて内部エネルギーに変わるから, 一定体積 (つまり, 仕事座標一定) で加熱するとき, ある定数 C_V (後で, モル定積熱容量と呼ばれる →14.6) を使って

$$E = NC_V T \quad (11.24)$$

と書けるとする (経験事実). 仕事座標一定条件下では加えた熱がエントロピー変化を支配するから, (11.24) と Gibbs の関係 (11.14)

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (11.25)$$

は

$$dS = \frac{NC_V}{E} dE + \frac{NR}{V} dV \quad (11.26)$$

を意味する.

エントロピーは状態量だから dS は完全微分 = 完全形式 (→9.10) であり, ある平衡状態 F (E, V) のエントロピーは, はじめの状態 I (E_0, V_0) のエントロピー S_0 がわ

²⁴⁴ $R = 8.3144598 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}.$

かっているならば，熱力学空間中の I と F をつなぐいかなる (滑らかな) 曲線に沿った過程を使おうと結果は同じである (→9.14). そこで初めに I から状態 M (E, V_0) に行き，その後 M から F に行く経路を使って (11.25) を線積分しよう (図 11.1). 1 モルについて $P/T = R/V$ なので，1 モルの理想気体の基本式は

$$S = S_0 + \int_{E_0}^E \frac{C_V}{E} dE + \int_{V_0}^V \frac{R}{V} dV = S_0 + C_V \log \frac{E}{E_0} + R \log \frac{V}{V_0} \quad (11.27)$$

と与えられる. これから確かに，熱力学で知りたいことはすべて出る:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{R}{V}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{C_V}{E}. \quad (11.28)$$

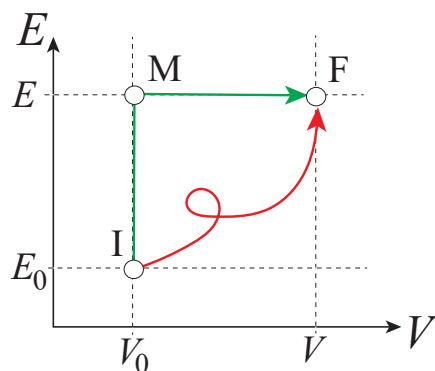


Figure 11.1:

図 11.1 緑は (11.27) の積分路. 始状態 I と終状態 F を熱力学空間内で結ぶ勝手な曲線 (例えば赤い曲線) に沿って積分してもいいが，計算しやすいのは緑のようなものだろう. もちろん熱力学空間の単連結性を使っている.

熱力学は何を前提にしているか

ここまでで重要な前提は出尽くしたのでまとめておこう。公理としてまとめるような無謀なことはしない。

1.9 にあるように

- * 既知の巨視的非熱的物理・化学が確立した事実及び理論の体系は前提である。すべての基本的座標 (熱力学座標) はこの前提の中で完全に規定されている。例えば、共役変数の連続性なしでも仕事形式が積分可能であることや断熱可逆過程の存在 10.1 などは巨視物理が前提としていることだ。さらに、熱力学座標が張る空間の Euclid 性 (→5.2) も巨視物理などからやってくる。したがって、
- * 熱現象を伴わずに操作座標を変化できる (→3.11)。
- * 対象とする系は加法的な系に限る。系はフラクタルでない 3 次元境界に限られ、その内部に「壁」として境界条件を設定してよい (→2.1)。
- さらに操作座標の加法性 (→2.14) を仮定する。
- * 「平衡状態の一義性の原理」 2.9: 同一条件下で到達する平衡状態は一義的である。
- * 「平衡状態の分割合体不変性」 2.13: 平衡状態は分割合体不変である。
- * 「仕事座標と物質座標の等価性」 7.3: 物質の出入りに伴うエネルギーと通常の非熱的物理でのエネルギーとの当量関係は経験的に確立されている。これらの座標を「操作座標」と一括りにしてよい。
- * 系の内部エネルギーの変化は測定可能である [7.8 系のエネルギー計性]。
- * 「Mayer-Joule の原理」 7.13: 一般仕事は常に一定の換算率で熱量に変換して任意の系に加えることができる。
- * 「Planck の原理」 8.5: 断熱過程の前後において操作座標が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。
- * 「可逆準静的加熱冷却の可能性」 C.3: 系はその状態が ε にある限り熱をその環境と操作座標を変えずに可逆準静的に交換することができる。
副次的なものであるが、次の二つを要請する。
- * 任意の物質 (群) について、選択的透過膜が存在する (→17.5)。
- * 熱浴は存在する (→8.8)。

12 エントロピー増大の原理

12.1 いろいろな一様でもないかもしれない平衡状態はどうやって作るか

5.8 では、いくつかのそれぞれが平衡状態にある単純系を各種の壁 (境界条件 →2.1) を介して繋ぐことで複合系 (→2.10) の平衡状態を作ることができることを見た。このような各種の壁—それぞれは示量量のあるセット (\emptyset かもしれない) を交換することを許す—を介して単純系を組み合わせることでいろいろな複合系を作ることができる。この複合系を散逸の生じない一定環境に十分長く放置することでいろいろな一様でない平衡状態を作ることができる。

熱力学ではこうやってできる平衡状態しか扱わない。目に見えないくらい小さくてもミクロの立場では実際には熱力学が成立するくらいに巨大だと考えられるので、巨視物理 (→1.4) にとってはこれで十分詳細な状態の指定が可能である²⁴⁵。

12.2 拘束条件付きの平衡状態

ここで 12.1 で作った複合系の壁を全部取り払ってしまえば、例えば特にこの複合系を構成しているすべての単純系が同じ物質でできているならば、単純系のある平衡状態にゆくゆくは落ち着くだろう。

壁を取り払う前にも平衡状態にはあったのだから²⁴⁶、その状態は最後に落ち着いた平衡状態に落ち着かないように「(壁で) 拘束された」(それでも) 平衡状態と考えるべきなので、拘束されていることを特に意識したいときは、これを拘束条件付きの平衡状態 *constrained equilibrium state* と呼ぼう。すべての壁を一度に除かなくてもいいのだから与えられた (複合) 系にはいろいろさまざまな拘束された平衡状態が可能である。

拘束条件を減らしていくこと、あるいは系の自発的变化に対する制限を減らしていくことを「拘束を弱める」と表現する。どんどん拘束を弱めていけばついには (物質的に系が一様なとき) 最終的な単純系に至る。

拘束条件を課す装置そのもの (多くの場合、壁そのもの) の熱力学的寄与は無視できる。それらの壁は、それが許容する示量量の交換を介する以外には系に対する熱力学的効果を発揮しない。すでに述べてあるように、「壁」というものは (数学的な)

²⁴⁵ いうまでもないだろうが、ここに書いてあることが、流体力学、レオロジーなどで小さな巨視的部分がいつでも平衡状態にあることを意味するわけではない。

²⁴⁶ これは平衡状態の定義 2.8 による。

境界条件そのものと同一視できる²⁴⁷.

12.3 エントロピー増大の原理

ある系が、断熱条件下においてその平衡状態が(たとえば、拘束条件が減らされたり、操作座標を実験者にいじられて →12.2) 別の平衡状態に変化するとする。このときエントロピーが減少することは絶対でない。はじめの平衡状態が載っている断熱可逆準静面の下にはたとえ不可逆過程でも断熱条件下では絶対に行けないからだ(→図10.2)。これをエントロピー増大の原理 *principle of increasing entropy* という²⁴⁸。閉じた系のエントロピーを減らしたければ冷却するしかない(→11.6(3))。

特に、断熱条件下で、自発的に、ある平衡状態から別の平衡状態に変化が起これば²⁴⁹系のエントロピーは非減少である。

ここでエントロピーが増大するなどと言っているのは、初めと終わりの平衡状態のエントロピーを比較して増大しているかどうかということであって、途中の変化する過程で刻々エントロピーが増大すると言っているわけではない。エントロピーは平衡状態でしか定義されていないことに注意²⁵⁰。

12.4 エントロピーの最大値原理

熱力学のメタ原理(→8.4)の下では、エントロピー最大の原理が成立することに注意しよう。エントロピーが最大でないなら、12.3のゆえに、それがさらに増える過程が自発的に生じても反する原理はない。したがって、そのとき系は平衡でない。よって、「エントロピー最大」と「平衡」とは同値だ。これをエントロピー最大の原

²⁴⁷言うまでもなく、こういうことが言えるのは(部分)系が巨視的なときだけである。今日、非常に少数のミクロな粒子しか含まなかったり、ミクロな力学的自由度からなる系がしばしば熱力学的に議論される。その際、系の境界はしばしば数学的な境界条件である。このような理想化に意味があるかどうか各場合を批判的に検討すべきだろう。

²⁴⁸《 $\Delta S > 0$ は示されているか?》ここまでで証明されていることは $\Delta S \not< 0$ であることに注意。つまり、もしも $\Delta S < 0$ であれば第二法則に抵触するという事だけである。 $\Delta S > 0$ であることは示されていないので、論理的には「増大」というのは言い過ぎである。しかし、熱力学の枠内で $\Delta S \not< 0$ の成り立つ条件下で $\Delta S > 0$ を示す系が存在するので、「増大原理」という呼び方が許容されるのだ。

純力学的な第二法則の証明(例えば、Jarzynskiの等式による)と称するものとは事情が根本的に異なる。

²⁴⁹のちに強調するように、平衡状態は熱力学的摂動(→12.6)に対していつでも安定である。したがって、初期の状態は、拘束された平衡状態からいくつかの拘束条件を緩めることで実現しなくてはならない。

²⁵⁰したがって宇宙のエントロピーがどうのこうのなどと言うのは、あまり質のよくない譬え話くらいにしかならない。

理 *maximum entropy principle* あるいはエントロピー最大化原理 *entropy maximizing principle* と呼ぶ。

熱力学が言っていることは、「エントロピー最大の原理」が実際に成立するかどうかは、熱力学の知ったことではない、ということである。例えばいろいろ夢のような化合物が自発的にできてもいいと熱力学が教えても、それを実際に作るのは多くの場合極めて難しい。その場合、熱力学的には真の拘束条件のせいではないが、実質的にいろいろな条件をクリアーして、言ってみれば迷路を抜けるようなことが必要で、極めて特殊な過程のみにその実質的拘束条件の「裏を搔く」ことを許すようになっているので実現が難しいのである。これからわかるように、エントロピーの最大値原理の実際的適用には注意が必要である。

12.5 エントロピー最大は必ずしも極大を意味しない

平衡状態にあるからと言ってエントロピーが極大値をとりそれゆえに最大値になっているとは限らない。よく知られているように連続関数の最大値は、それが定義域内で生じているならばそれは極大値であるが、最大値は定義域の境界上で実現しているかもしれないからである (例えば 16.6 にある例を見よ²⁵¹)。

12.6 熱力学的変分

ある系の熱力学的状態の変分は熱力学空間 (より正確には \mathcal{E} 中) で状態を指定している点の位置を少しずらすことではない²⁵²。

断熱条件下で平衡状態にある系に摂動を加えるとどうなるだろうか？ 摂動直後には大抵、系は平衡状態ではなくなるので、その状態を表す点は熱力学空間から消えてしまう。その後十分時間が立つと系は平衡状態に到達して熱力学空間に現れる (→2.9)。この状態について熱力学ではっきりと言えることはその状態のエントロピーは摂動前より小さくはないということだけだ。到達した平衡状態は、一般には、元の平衡状態ではない。そしてこの状態を熱力学で知ることは通常不可能である。そこで、熱力学で取り扱える摂動を考えることにしよう。そのような摂動は熱力学的変分によってかけられる。

²⁵¹これからわかるように、平衡状態の総体 \mathcal{E} は開集合とは限らないのである。

²⁵² \mathcal{E} の点はすべて平衡状態だから、そこに内部での変分の結果できる状態はまた (単純系の) 平衡状態であって自発的に他の状態に変化することはない。もしも変分が熱力学空間の外に状態を変位させる場合は、平衡熱力学で論じることはできないから、そういう変分は平衡熱力学では考えない。

熱力学的変分を定義するにはまず系の巨視的断片²⁵³への分割 \mathcal{P} を選ばなくてはならない。これら巨視的断片の熱力学座標は分割片すべてについて和をとると元の系の熱力学座標と一致するように分割する²⁵⁴。断片間の境界条件は変分のできた状態が(熱力学を適用するために)平衡状態として維持されるように適当に選ぶ。特に注意しない限り、元の系に存在した壁(境界条件)は尊重するものとする(図 12.1): ここで拘束条件を尊重するとは、その境界条件が禁止している操作座標の再配分を境界を横切ってしない、ということである。

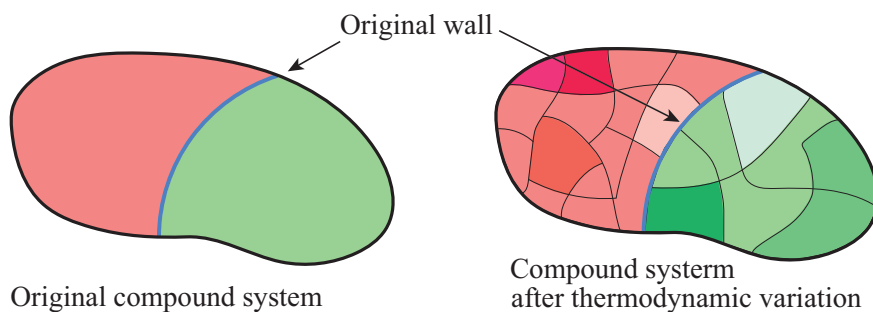


Figure 12.1: 特に注意しない限り、元の系に存在した壁(境界条件)は維持するものとする。

熱力学座標の示量的な関数 $J(E, \mathbf{Y})$ の与えられた熱力学的変分に対応した変化分 δJ は次のように計算される:

$$\delta J(E, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(E_i, \mathbf{Y}_i) - J(E, \mathbf{Y}). \quad (12.1)$$

ここで分割 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系の断片 i への分割で $E = \sum_{i \in \mathcal{P}} E_i$ および $\mathbf{Y} = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}_i$ を満たすようなものとする。つまり、ある熱力学的変分 *thermodynamic perturbation* は系の特定の空間的分割 \mathcal{P} とその各断片への熱力学座標の総和を変えない分配 $(\{E_i\}$ および $\{\mathbf{Y}_i\})$ で規定される。

δ のついた量はしばしば仮想的変位と呼ばれる。この意味は変分の実際の実現可能性にそれほど注意を払わない、ということである。ここで δ という記号に小さな変分という意味はない。そうは言っても、熱力学密度(→5.5)が大きく変化しないような熱力学変分 δ は小さいと言っていい。

注意. いうまでもないとは思いますが、上で定義した δJ は元の平衡状態と変分のできた複合系の平衡状態を比較して計算するのである。

²⁵³先にも述べたが、「巨視的」はわれわれの感覚では十分小さくてよいことに注意。

²⁵⁴前にも宣言しているように、加法的でない系は考えない。

12.7 エントロピーについての熱力学的変分不等式と増大原理の関係

系は単純系か壁として内的拘束条件を課されてできている複合系であるとしよう，そのある平衡状態に熱力学的変分を課すと，拘束条件を尊重する限り，エントロピーの凹関数性によって (Jensen の不等式である)，いつも

$$\delta S \leq 0 \quad (12.2)$$

が成立する．従来 (12.2) は平衡状態の (熱力学的) 安定条件 *stability criterion* と呼ばれてきたが，これは平衡状態の普遍的な性質である．

複合系の場合に，熱力学的変分がその内的拘束を課している壁を尊重しないときには，拘束条件を尊重しない再配分 (→12.6) も許されるので， δS の符号は確定しない．もちろん，拘束撤廃も事実上可能で，その時はエントロピーの増大の原理が

$$\delta S \geq 0 \quad (12.3)$$

を意味し，元の平衡系は，内的拘束の変化まで許容すると，本当には安定ではなかった，ということとなる．この見地からは (12.2) を安定条件と呼ぶのは理解できないことではない．

13 凸関数性と内部エネルギーの凸性

13.1 凸解析と熱力学

今まで見てきたように熱力学空間は内部エネルギー E と操作座標 (仕事座標と物質座標) $\mathbf{Y} = \{Y_i\}$ (\rightarrow 11.6) によって張られた Euclid 空間で (\rightarrow 11.6), \mathcal{E} の中ではエントロピー S が一定の可逆断熱超曲面よりなる葉層に分割されている (\rightarrow 11.6). \mathcal{E} のある点 = 熱力学状態が与えられると, その状態のエントロピーが状態量として決まる (\rightarrow 11.11). つまり, エントロピーは内部エネルギーと操作座標の状態関数になる: $S = S(E, \mathbf{Y})$. あるいは操作座標とエントロピー S を決めると, これによって E が一意に決まるから (\rightarrow 11.6), 内部エネルギーはエントロピーと操作座標を独立変数とする状態関数 $E = E(S, \mathbf{Y})$ として与えられる.

このように考えた E や S (正確には $-S$) には凸関数である²⁵⁵という著しい特徴があり, これが熱力学の数学的構造に強い制約を課し, 使いやすなものにもしている. 例えば, 凸関数は強微分可能なら必ず連続強微分可能であり, これから絶対温度 T は連続な状態関数であることが自動的に言える²⁵⁶.

凸関数を扱う数学の分野を凸解析 *convex analysis* という²⁵⁷. 凸解析の初等的な知識を持っていることは極めて望ましいが, 普通, 学校では凸解析を教わらないので, 最小限の話を要るにしたがって小出しにしていこう. この節では E と $-S$ が (実質的に) 凸関数であることを示したいので, 凸関数を定義しその基本的な性質を調べる. 他の重要な性質については第 18 講参照.

13.2 エピグラフと凸関数

n 個の独立変数 x_1, \dots, x_n を持つ関数 f を $y = f(\mu)$ ($\mu = (x_1, \dots, x_n)$) と書く²⁵⁸,

²⁵⁵仕事座標には加法的でないものがありうるのでこのように割り切れず, 手直しが必要になるのだが, 普通の熱力学では仕事座標として体積など加法的物しかないので, エントロピーは厳密に凹関数である. 本書ではこの場合しか扱わない,

²⁵⁶しかし, T は微分可能でないかもしれない.

もしも, 物質の量を従来通り化学組成座標で表現すると (-) エントロピーは一般には凸関数にならないので, 化学ポテンシャルについてはこのように強いことは言えない.

²⁵⁷バイブルは R. T. Rockafellar, *Convex Analysis* (Princeton Landmarks in Mathematics 1997; original 1970).

²⁵⁸ f の定義域は凸であると仮定する. Rockafellar の *Convex Analysis* ような標準的な凸解析の教科書では, f の普通の解析での定義域の外では $f = +\infty$ と置くことで定義域を全空間に拡張する. ここでは, この標準的な約束は (特に言わない限り) 使わない. 定義域というときは通常の解析での定義

連続関数 f のグラフ $graph$ は $n + 1$ 次元空間 (y, μ) の中に n -次元空間中の点 μ で‘高さ’ y が一義的に決まる超曲面になる．関数のグラフである超曲面とそれより‘高い’部分を合わせた集合を関数 f のエピグラフ $epigraph$ という (図 13.1)．もっとはっきり書くと:

C を関数 f の定義域とするとき集合

$$\text{epi } f = \{(y, \mu) \mid y \geq f(\mu), \mu \in C\}$$

を関数 f のエピグラフという．

$y \geq f(\mu)$ の定義に現れる等号に注意．

凸集合 (\rightarrow 5.10) の上に定義されたエピグラフ $\text{epi } f$ が凸集合の関数を凸関数 *convex function* という．

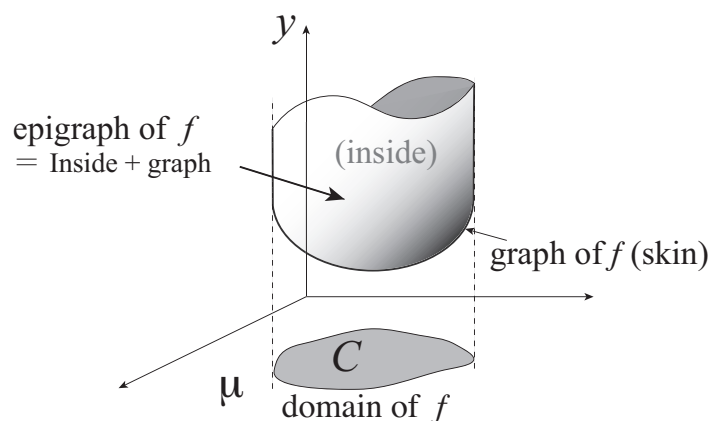


Figure 13.1: エピグラフと凸関数

つまり、「下に凸」であるときに凸関数というのである．

$-f$ が凸関数であるとき f を凹関数 *concave function* あるいは「上に凸」な関数という．

13.3 Jensen の不等式

以下で使う重要な定理は次の定理である:

定理 [Jensen の不等式]

関数 $f : C$ (凸集合とする) $\rightarrow \mathbb{R}$ を考える． f が凸関数である必要十分条件は, $\lambda_i \geq 0$

域を意味する．これをいちいち断らない．

かつ $\sum_i \lambda_i = 1$ とするとき,

$$f\left(\sum_i \lambda_i \mu_i\right) \leq \sum_i \lambda_i f(\mu_i) \quad (13.1)$$

なる不等式 (Jensen の不等式 *Jensen's inequality* と呼ぶ) が成立することである。つまり、一般的に重み付き平均値を $\langle \rangle$ で書くことにすれば

$$f(\langle \mu \rangle) \leq \langle f(\mu) \rangle \quad (13.2)$$

が成り立つことが凸関数の必要十分条件である。

意味は次の図 13.2 から明瞭だろう (二変数の場合 $\mu = (x_1, x_2)$)。

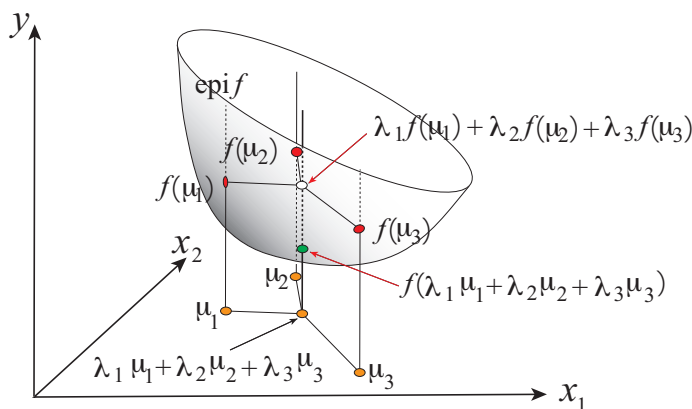


Figure 13.2: 2変数の場合の凸関数; 緑丸が白丸の下にあるというのが Jensen の不等式

13.4 凸関数の解析的性質

凸関数の性質で熱力学に必要なことを証明抜きでまとめる。

- (1) 凸関数は Lipschitz 連続²⁵⁹である,
- (2) 凸関数は定義域内の任意の直線上では可算個の点を除いて連続方向微分可能 (→9.1) である。
- (3) 凸関数は (強) 微分可能 (→9.3) な点で連続微分可能である。

したがって、特に内部エネルギーやエントロピーのようにいたるところ熱力学座標に関して (強) 微分可能なら、それは C^1 関数 (一階連続微分可能な関数) である。

²⁵⁹関数 $f(x)$ が x で Lipschitz 連続であるとは x の近傍で $|f(x) - f(y)| < K|x - y|$ であるような正の定数 K が取れることである。ただの連続では K がいくらでも大きくなりうる。

13.5 エントロピーは上に凸の状態関数である

共通の平衡状態集合 \mathcal{E} を持つ二つの平衡系 1 と 2 を考える. それぞれの熱力学座標を (E_1, \mathbf{Y}_1) , (E_2, \mathbf{Y}_2) と書く. この二つを合わせた複合系を作り, 断熱条件下でそれらが接する壁を取り除く (あるいは完全に透過的にする). 最初の状態のエントロピーは加法性から

$$S(E_1, \mathbf{Y}_1) + S(E_2, \mathbf{Y}_2). \quad (13.3)$$

である. 壁を無効にした後に到達する平衡状態のエントロピーは, 仕事座標の加法性²⁶⁰から, $S(E_1 + E_2, \mathbf{Y}_1 + \mathbf{Y}_2)$ である. エントロピー増大の原理 (\rightarrow 12.3) により

$$S(E_1 + E_2, \mathbf{Y}_1 + \mathbf{Y}_2) \geq S(E_1, \mathbf{Y}_1) + S(E_2, \mathbf{Y}_2) \quad (13.4)$$

でなくてはならない, ここでエントロピーの示量性を使うと (\rightarrow 11.2) $\lambda \in [0, 1]$ として

$$\lambda S(E, \mathbf{Y}) = S(\lambda E, \lambda \mathbf{Y}) \quad (13.5)$$

であるから上の二つを組み合わせると

$$S(\lambda E_1 + (1 - \lambda)E_2, \lambda \mathbf{Y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{Y}_2) \geq \lambda S(E_1, \mathbf{Y}_1) + (1 - \lambda)S(E_2, \mathbf{Y}_2). \quad (13.6)$$

すなわち, $-S$ が Jensen の不等式 (13.1) を満たすことがわかった. 13.3 から, $-S$ が凸関数であること, 言い換えると, S が \mathcal{E} において上に凸な状態関数であることがわかった^{261,262}.

13.6 いわゆる安定条件 $\delta S \leq 0$ と凸解析

いかなる系のいかなる平衡状態においても熱力学変分はエントロピーを増大させないことを 12.6 で示した. つまり, いかなる変分についても

$$\delta S \leq 0 \quad (13.7)$$

²⁶⁰分割加法性 (\rightarrow 2.14) は不十分であることに注意 (\rightarrow 5.12).

²⁶¹注意 従来の物質量の表記では, 化学反応を凍結するときのみ S は熱力学座標の凹関数になる.

²⁶²複合系に上の凸解析的議論を拡張するには, 二つの系が同じ内的な拘束条件 (壁や境界条件) を持っていることを仮定する. そして, 二つの系を結合するときそれぞれの状態は拘束条件を尊重して, それぞれの対応する部分系同士を結合する (図式的には図 13.3 にあるように). このとき (13.6) と同様な不等式が成立する.

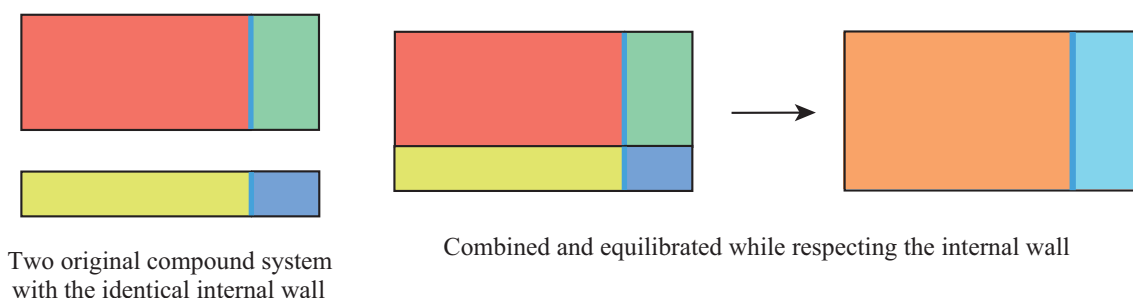


Figure 13.3: 複合系の状態の凸結合はここに絵解してあるように内的拘束条件を尊重しなくてはならない。

である。

まずはじめに、これは、 $-S$ は凸関数なので、それに Jensen の不等式を適用したに過ぎないことに注意。これはすべての平衡状態が満たす不等式である²⁶³。

13.7 エントロピーは熱力学座標の C^1 関数である

$S(E, \mathbf{Y})$ が偏微分可能であることを前に示した (\rightarrow 11.3²⁶⁴)。 S が凹関数であることと 13.4 (2) から、すべての偏微分は連続であることがわかる。ゆえに、9.4 で示した定理により $S(E, \mathbf{Y})$ は強微分可能である²⁶⁵。こうしてエントロピーは熱力学座標の関数として連続強微分可能であることがわかった。

この結果、すべての共役示強変数 (いわゆる熱力学的場 (\rightarrow 5.5)) は熱力学座標の関数として連続である。特に、温度や化学ポテンシャルは熱力学座標の関数として連続である²⁶⁶。

しかし、操作座標の共役変数は熱力学の外から「勝手に」持ち込まれたものでなかったか？その性質が熱力学で決められるのはおかしいではないか。熱力学が、変数の性質を左右しているのではなく、共役変数が連続でないような系にはまともな平衡状態が実現することがなく熱力学の相手にならない、ということである。

²⁶³単純系では凸解析から自明であり、複合系では、変分が拘束条件を満足するので単純系の正係数による線形和として、この場合もほぼ自明である。

²⁶⁴そこでは \mathbf{Y} について強微分可能であることも示してあるが、 (E, \mathbf{Y}) についての強微分可能性は示されていないかった。

²⁶⁵さきに $S(E, \mathbf{Y})$ が強微分可能ということは示していないので 13.4 (3) は使えない。

²⁶⁶ここで、連続性は熱力学座標の関数としての連続性であって、独立変数が熱力学座標でない場合なんとも言えない。

13.8 単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である

x, y を実数とし, $y = f(x, Z)$ は凸集合 $C \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$ の上で定義された凸関数とする. ここで各 $Z \in \mathbb{R}^n$ において f は $x \in \mathbb{R}$ の強い意味での単調減少関数とする (つまり, $x_1 < x_2 \Rightarrow f(x_1, Z) > f(x_2, Z)$). 各 Z において x を一義的に解くことができるから $x = g(y, Z)$ なる関数を $(y, Z) \in f(C) \times \mathbb{R}^n$ で定義することができる. このとき, g は凸関数である. この主張は絵解きの図 13.4 から明らかだろう.

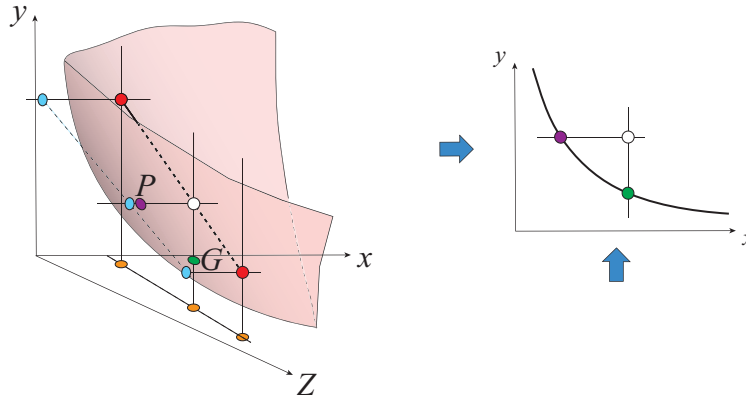


Figure 13.4: ある座標について単調減少の凸関数: 赤い点は (緑と紫の点も) 関数のグラフ (薄赤い色の曲面) 上にあり, Jensen の不等式は白丸が緑の丸 G の上か紫の丸 P の横 (右) にあることである. 水色の点は yZ -超平面に, オレンジ色の点は xZ -超平面にある. この本質は「単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である」(右の図) に尽きる. どちらの矢印の方から見ても凸関数である.

13.9 内部エネルギーは凸状態関数である

13.5 によって $-S = -S(E, \mathbf{Y})$ は凸関数であり, \mathbf{Y} を止めたとき E の関数として強い意味で単調減少関数である. これは勾配が $-1/T < 0$ であるからである. よって 13.8 で示したように E は $(-S, \mathbf{Y})$ の関数として凸関数である. しかし, いくつかの座標の符号を変えても凸性に变化はないから²⁶⁷ $E = E(S, \mathbf{Y})$ も凸関数である.

これから 13.7 と同様の議論で E が熱力学座標の連続強微分可能な関数であることがわかる.

E は凸関数なので Jensen の不等式 13.3 として

$$E(\lambda S_1 + (1 - \lambda)S_2, \lambda \mathbf{Y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{Y}_2) \leq \lambda E(S_1, \mathbf{Y}_1) + (1 - \lambda)E(S_2, \mathbf{Y}_2) \quad (13.8)$$

²⁶⁷たとえば, $y = f(x)$ が凸関数なら同じ領域で $y = f(-x)$ (x に垂直な鏡による鏡像) もそうである.

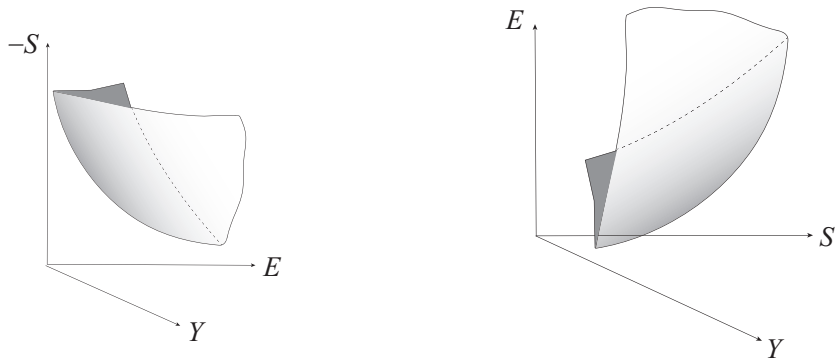


Figure 13.5: $-S$ が \mathbf{Y} を止めたとき E の凸関数で $-S$ は E の強い意味の単調減少関数であるので E は (S, \mathbf{Y}) の凸関数である.

が得られる. 特に, 熱力学の変分 (\rightarrow 12.6) を適用すると, E は凸なので

$$\delta E \geq 0 \quad (13.9)$$

である. これはエントロピーについてすでに議論した 13.6 と同様, 平衡状態の内部エネルギーについての普遍的な関係である.

13.10 内部エネルギー減少の原理

一般仕事がない場合はエネルギー保存から,

$$\delta E = \delta Q \quad (13.10)$$

であるが, これと Clausius の不等式から, 熱浴の温度が系の温度と一致するとき

$$\delta E \leq T\delta S \quad (13.11)$$

が得られる. この不等式が意味することは, 非可逆変化によって余計にエントロピーが増えるということだ. ここでこの条件下でエントロピーが一定に保たれているならば

$$\delta E < 0 \quad (13.12)$$

つまり, (S, \mathbf{Y}) が一定に保たれた条件下で, 平衡状態にあった系の内的拘束などを取り払った後での自発変化では内部エネルギーは減少する. これを内部エネルギー減少の原理と呼ぶが, エントロピーが一定という条件は, 実際的には使いにくいだろう. 自発変化がないならば

$$\delta E \geq 0 \quad (13.13)$$

つまり、内部エネルギーは平衡状態で最小である。

ここで、 (S, \mathbf{Y}) を独立な示量変数とする場合の熱力学的変分を 12.6 にならって

$$\delta J(S, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(S_i, \mathbf{Y}_i) - J(S, \mathbf{Y}) \quad (13.14)$$

で定義しよう。ここで分割 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系の断片 i への分割で $S = \sum_{i \in \mathcal{P}} S_i$ および $\mathbf{Y} = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}_i$ を満たすようなものとする。 E と凸関数性から、単純系や拘束条件を尊重する複合系の変分については、(13.13) は Jensen の不等式そのものである。複合系の場合、内的拘束条件を尊重しないときは内部エネルギー減少の原理によって $\delta E < 0$ でもありうることとなる。この意味で、熱力学的変分の符号が系の平衡状態の安定性を表現すると言われる。しかし、エントロピーが一定の条件に注意。

14 熱とエントロピー

14.1 エントロピーについてのまとめ

エントロピー S の性質をざっとまとめておこう。

- (1) 熱力学空間は可逆準静的断熱面 (\rightarrow 11.6 にまとめ) に一致する可微分超曲面で葉層に分割される (\rightarrow 10.7). 各葉層上でエントロピーは一定である,
- (2) エントロピーは内部エネルギーと操作座標の上に凸な連続強微分可能な関数である (\rightarrow 11.2)²⁶⁸. これから内部エネルギーが連続強微分可能な S と \mathbf{Y} の凸関数であることも導かれた (\rightarrow 13.7, 13.9).
- (3) 操作座標一定の条件下で系に熱 $q = dQ$ を準静的可逆に加えるとエントロピーは $dS = dQ/T$ だけ変化する (\rightarrow 11.5). そこで熱力学の第一法則の微分形を Gibbs の関係式 $dE = TdS + \sum y dY$ として書くことができる (\rightarrow 11.8).
- (4) Planck の原理は断熱変化ではエントロピーが絶対に減少しないことを意味する。これがエントロピー増大の原理 12.3 である。

14.2 熱浴と熱交換

系と透熱的に接して (熱接触して \rightarrow 7.11; 物質のやりとりのないことは条件に含まれている) 一定温度に保たれている系を熱浴 *heat bath* という (\rightarrow 8.8). 熱のやりとりが (正味として) なければ熱浴に接触していても系は断熱系である。

温度 T_B の熱浴が系へ熱としてエネルギーを $Q (> 0)$ だけ輸出したとすると, 熱浴の温度は変わらないからそのエントロピーは Q/T_B だけ減少する:

$$\Delta S_{\text{bath}} = -\frac{Q}{T_B}. \quad (14.1)$$

熱浴が $Q > 0$ だけエネルギーを吸収することは系が熱 $Q < 0$ を輸入することだから (14.1) は符号を代数的に解釈すればいつでも正しい。

14.3 固有熱浴の存在

平衡にすでにある系を考える。これと熱接触してもその平衡状態を変えることのない熱浴は存在するか? 言い換えると, 与えられた平衡系と熱平衡にある熱浴は常に

²⁶⁸加法的でない仕事座標のある場合は考えないと言ってあるが, その場合には手直しとある程度の追加条件はいる。

存在するか？熱平衡は温度の一致と同値であったことに注意 (→11.4).

平衡にある系には温度が定義できる。そして、エントロピーの上に凸という性質²⁶⁹と微分可能性は温度が連続であることを意味する (→13.7) ので、この系の温度と一致する温度を持った熱浴が存在する。これを系の固有熱浴 *intrinsic heat bath* と呼ぶことにしよう。平衡系にその固有熱浴を熱接触させても系の状態は不変である。系の状態はそれが熱接触前に断熱系であったとしても変わらない。

固有熱浴の存在は、平衡状態が純力学的に記述できる必要がないことを雄弁に物語っている。当然ながら、一般に、量子力学的純粋状態などではない²⁷⁰。

14.4 Clausius の不等式

温度 T_B の熱浴と熱接触している系が、系とその熱浴を合わせた全体として閉じていて断熱条件下に置かれているとする。ここで、熱としてエネルギー Q が熱浴から系に移動して、新たな平衡状態に達した後、系のエントロピーが ΔS 変化していたとする。(14.1) から、全体のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{Q}{T_B} \quad (14.2)$$

となる。全体は断熱されているから、そのエントロピーが減少することはない(エントロピー増大の原理 →12.3) ので $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ でなくてはならない。したがって

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_B}. \quad (14.3)$$

これを Clausius の不等式 *Clausius' inequality* と呼ぶ。ここで、不等式に現れている温度は系の温度ではないことに注意(系の最終的な温度ではある)²⁷¹。

14.5 もっと一般的な Clausius の不等式

ある系が一つのみの熱源でなく、系がいろいろな温度 T_i の熱源 i から熱 Q_i を(代数的

²⁶⁹ 普通の場合である。

²⁷⁰ 熱平衡状態にある系は純粋に力学だけで記述できるか？統計力学はこれが可能であると仮定する。統計「力学」などと呼ばれていても、この理論的枠組みは(古典だろうが量子だろうが)力学にそれほど依拠していないことを忘れてはいけない。たとえば、力学の基本要素である運動方程式は必要ない。そもそも経験科学の立場からは、多体系が本当に力学に従うかどうかを知る術はない。

²⁷¹ これは不可逆性のために、系で余計にエントロピーが生成された(過剰エントロピーが生成した)と解釈することもできよう。

に) 得るとしよう. 系とすべての熱源は合わせて断熱条件下に置かれているならば, 全体としてのエントロピー変化は (14.2) を参考にすれば

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (14.4)$$

と書ける²⁷². このとき, 系が外界に準静的に仕事をしていても断熱である限り構わない. 全体は断熱されているから, そのエントロピーが減少することはない (エントロピー増大の原理 →12.3) ので

$$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}. \quad (14.5)$$

が得られる. これも Clausius の不等式と呼ぶ. 等号が成立するためには, 各熱浴との熱のやりとりが可逆準静的でなくてはならないので, 系はその温度を熱浴を取り替えるごとに調整しなくてはならない (15.1).

サイクル (始状態と終状態が同一の過程) については, エントロピーは状態量なので (14.5) は

$$0 \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (14.6)$$

となるが, これと (熱の出入りの符号の約束が反対なだけで) 同じ関係を Clausius は ‘エントロピー寸前’ に導いていたのだった (→A.13).

14.6 熱容量

簡単のために単純系あるいは内部の壁で表現された拘束条件が透熱条件に抵触しない複合系を考え, それに熱を加えて系の温度を上げる. 系に熱 δQ を加え, 系の温度が $T \rightarrow T + \delta T$ にゆっくり変わったとする. このとき (T に依存するかもしれない) 比例係数 $C(T)$ を系の熱容量 *heat capacity* という:

$$\delta Q = C(T)\delta T. \quad (14.7)$$

熱容量と言ってもいろいろ異なった条件下 (例えば体積一定とか磁場一定とか) での熱容量があるのでその条件 ‘cond’ を添えて, 体積一定条件下なら C_V などのように書く.

²⁷²ここでいろいろな熱浴との接触は同時でも構わない. その時は系を介してある熱源から別の熱源に熱が流れうる. ここで肝心なのは各熱浴 i との熱 Q_i のやりとりである.

系に一様な変化を引き起こす熱量は系の大きさとともにスケールするので熱容量は示量的な量である。

可逆準静的に熱を加えるならば (→14.9), δQ はエントロピーで書くことができる。そこで一般に (エントロピーが温度で微分可能の場合²⁷³)

$$C_{\text{cond}}(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.8)$$

と書くのが便利である。ただし、熱容量の定義にエントロピーが必要なわけではない。

14.7 内部エネルギーと熱容量の関係

(14.8) から, Gibbs の関係式を使うと, 一般に

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{cond}} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}}. \quad (14.9)$$

ここで連鎖律から (ただし Y_i^C は $\{Y_i\}$ から Y_i のみ除くという意味)²⁷⁴

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{cond}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial Y_i} \right)_{\text{cond}, Y_i^c} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.10)$$

なので

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} + \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial Y_i} \right)_{\text{cond}, Y_i^c} - y_i \right\} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.11)$$

と書ける。

たとえば, 普通の気体のように熱力学座標が E と V のみならば (14.11) から

$$C_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (14.12)$$

が得られる。

理想気体については (→11.12) 内部エネルギー E は温度以外に依存しない。さら

²⁷³ S の強微分可能性は熱力学座標に対してのみ保証されていることを忘れないように (→13.7)。

²⁷⁴ この式である Y_i が cond に含まれているときは, ‘ cond, Y_i^c ’ 一定条件の微係数はゼロと置く。

に理想気体1モルについては $PV = RT$ なので，上の式は理想気体1モルについての Mayer の関係式になる (→14.8):

$$C_P = C_V + R. \quad (14.13)$$

C_P , C_V はそれぞれ1モルあたりの定圧比熱，定積比熱である。

14.8 Mayer の関係

(14.13) は Mayer によって熱の仕事当量を求めるために使われた関係である (→A.9) が，もちろん熱力学を使って導かれたものではなかった．図 14.1 のような Mayer サイクル *Mayer's cycle* が使われた．ここでは1モルの理想気体で考える．

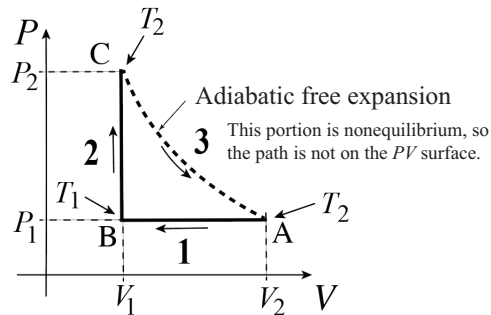


Figure 14.1: Mayer サイクル

Fig. 14.1 Mayer サイクルは可逆準静的な等圧圧縮 **1**，可逆準静的な体積一定下での加熱 **2** および断熱自由膨張 **3** からなる．Mayer は Gay-Lussac の「一定温度の法則」(断熱自由膨張では温度が変わらない)を知っていた．イギリス人たちはこれを知らなかったので Mayer になかなか先主権を認めなかった．

図 14.1 中の過程 **3** では気体は仕事をしないし断熱もされているから，その内部エネルギーは一定である．過程 **1** では等圧圧縮によって

$$W = P_1(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) > 0 \quad (14.14)$$

の仕事が系にされる．さらに温度が一定圧力で T_2 から T_1 に下がっている．そのとき系が得る熱 Q_1 は

$$Q_1 = C_P(T_1 - T_2) < 0. \quad (14.15)$$

そして過程 **2** では等体積での加熱で

$$Q_2 = C_V(T_2 - T_1) > 0 \quad (14.16)$$

の熱を得る．ところがサイクルを一周したあと内部エネルギーは元に戻っているから

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow R(T_2 - T_1) + C_P(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1) = 0. \quad (14.17)$$

こうして Mayer の関係 (14.13) が出た．

$Q_1 + Q_2$ は熱的な測定ができ， W は力学的に計算できるので，これから熱の単位 cal と仕事の単位 J の換算係数，熱の仕事当量 work equivalent of heat cal/J が求まるはずである．

Mayer のオリジナルな計算 (1842 年) の元データは

$C_P = 0.267$ cal/g·deg および比熱比 $\gamma = C_P/C_V = 1.421$ ，そして体積膨張を計算するための熱膨張係数 $\alpha = 1/274$ /deg であった．これから cal/J=3.59 が得られる．一立方センチの気体でこの数字を練習に出してみよう²⁷⁵．ただし一立方センチの気体の質量は 0.0013 g，気圧は 1 気圧として $P = 1033 \times 980$ dyn/cm² を Mayer は採用した．

14.9 理想気体の可逆準静的な断熱過程: Poisson の関係

可逆準静的な断熱過程では理想気体は $PV^\gamma = \text{一定}$ という関係を満たす．これを Poisson の関係 *Poisson's relation* という．ここに γ は 14.8 でと同様，比熱比である： $\gamma = C_P/C_V$ ．

理想気体では条件に関わらず $dE = C_V dT$ が成立するから (\rightarrow 11.12)， P, V, T の関係は，断熱可逆準静的過程では常に

$$dE = -PdV = C_V dT \Rightarrow C_V dT + PdV = 0. \quad (14.22)$$

を満足しなくてはならない．状態方程式 $PV = RT$ を使って変形すると

$$C_V dT + PdV = C_V d\left(\frac{PV}{R}\right) + PdV = \left(\frac{C_V}{R} + 1\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP. \quad (14.23)$$

²⁷⁵ $T_2 - T_1 = 1$ deg としよう．

$$Q_1 = -0.0013 \times 0.267 = -0.0003471 \text{ cal}, \quad (14.18)$$

$$Q_2 = 0.0013 \times 0.267/1.421 = 0.0002443 \text{ cal} \quad (14.19)$$

$$\Rightarrow Q_2 - Q_1 = 0.0001028 \text{ cal}. \quad (14.20)$$

他方，仕事の方は $W = P\Delta V = 1033 \times 980 \times (1/274) = 3695$ erg = 0.0003695 J だから熱の仕事当量は

$$0.0003695 \text{ J} = 0.0001028 \text{ cal} \Rightarrow \text{cal/J} = 3695/1028 = 3.59. \quad (14.21)$$

これは 4.18 になるべき値であるが，もとのデータの精度が悪いので仕方がない．

これに Mayer の関係 (14.13) を使って PV で割ると

$$C_P d \log V + C_V d \log P = 0 \Rightarrow d \log P + \gamma d \log V = 0. \quad (14.24)$$

これを積分したのが Poisson の関係である.

可逆準静的な断熱過程ではエントロピーの変化はないはずである. これを確認するように²⁷⁶.

14.10 高度と気温の関係

空気が上昇するとき, それは断熱可逆準静的に膨張すると近似してよい. さらに空気は理想気体で近似する. このとき 1 km 上昇するごとに何度気温は低下するかを求めよう. 高度 z において気圧が $P(z)$, 温度が $T(z)$, 密度が $\rho(z)$ であり, 空気の平均分子量は M であるとする. $dT(z)/dz$ をもとめよ, というのが問題である.

モル体積は $M/\rho(z)$ だから, 理想気体の状態方程式は

$$P(z)M/\rho(z) = RT(z). \quad (14.26)$$

垂直方向の力の釣り合いを単位面積の底辺を持ち厚さが dz の円盤 (図 14.2) について考えると

$$P(z) + dP(z) + g\rho(z)dz = P(z). \quad (14.27)$$

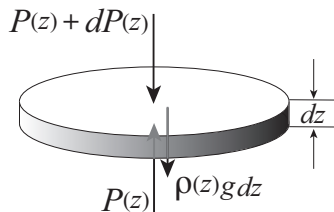


Figure 14.2: 厚さ dz , 単位面積の円盤について力の釣り合いを考える.

²⁷⁶理想気体のエントロピーはその基本方程式 (11.28) で与えられる. Mayer の関係 (14.13) を使ってそれを次のように書こう:

$$S = S_0 + C_V \left[\log \frac{E}{E_0} + (\gamma - 1) \log \frac{V}{V_0} \right]. \quad (14.25)$$

Poisson の関係から PV^γ が一定であるが $P = RT/V$ なのでこれは $PV^\gamma = (T/V)V^\gamma = TV^{\gamma-1}$ が一定を意味する. 理想気体については $E \propto T$ だから (\rightarrow (11.24)), これは $EV^{\gamma-1}$ 一定を意味するが, そうすると (14.25) は $S = S_0$ を意味する.

よって,

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g. \quad (14.28)$$

ここで状態方程式 (14.26) を使って密度を消去すると

$$\frac{dP(z)}{dz} = -Mg \frac{P(z)}{RT(z)}. \quad (14.29)$$

$T(z)$ についての微分方程式が欲しいので $P(z)$ を Poisson の関係 PV^γ 一定 (\rightarrow 14.9) と状態方程式を組み合わせ得られる $P(T/P)^\gamma = P^{1-\gamma}T^\gamma$ 一定を使って $T(z)$ で書く. この関係は $(1-\gamma)dP/P + \gamma dT/T = 0$ だから (14.29) は

$$\frac{1}{P(z)} \frac{dP(z)}{dz} = -\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} = -Mg \frac{1}{RT(z)}. \quad (14.30)$$

つまり

$$\frac{dT(z)}{dz} = -\frac{Mg(\gamma-1)}{\gamma R}. \quad (14.31)$$

$M = 29$ g/mol, $\gamma = 1.41$, $R = 8.314 \times 10^7$ erg/K, $g = 980$ cm/s² を入れると大体 10 K/km になる.

14.11 可逆準静的な熱のやりとり

系の熱容量を簡単のため一定 C とする. この系の温度が初め T であり, 温度 $T_B (> T)$ の熱浴と接して, 温度がはじめの $T - \delta T$ から T に変化するとする. 系は十分熱伝導がよく, しかも δT は十分小さいとする. したがって系の内部で温度差による不可逆過程は生じない. 系のエントロピー変化は

$$\delta S_S = \int_{T-\delta T}^T \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T}{T-\delta T} = C \left[\frac{\delta T}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 + O[\delta T^3] \right] \quad (14.32)$$

である. 熱浴は $C\delta T$ だけ熱としてエネルギーを失うので, そのエントロピー変化は, 熱浴の温度は変化しないから,

$$\delta S_B = -\frac{C\delta T}{T_B}. \quad (14.33)$$

よって, 系+熱浴の全エントロピーの変化は

$$\delta S = \delta S_S + \delta S_B = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \delta T + \frac{C}{2T^2} \delta T^2 + O[\delta T^3]. \quad (14.34)$$

となる。したがって $T \neq T_B$ であると、どんなにゆっくり変化させようとも δT についての一次の項が残っているのでエントロピーは増加してしまう。実際、 $\delta T > 0$ のときは $T < T_B$, $\delta T < 0$ のときは $T > T_B$ なので (Clausius の原理 8.3), (14.34) の第一項は $\delta T \neq 0$ である限りいつも正である。

よって $T = T_B$ のときのみ、ゆっくりすれば (準静的に変化させれば), エントロピーの変化はない。

14.12 段階的な熱のやりとり

14.11 を見ると、熱のやりとりをする際、温度差を小さくすればエントロピーの不可逆性による生成量を小さくできると考えられる。系の温度を T_1 から $T_2 (> T_1)$ に変化させたいとして、系を温度 T_2 の熱浴につけてこれを実行する場合と、まずある中間の温度 $T_m (T_1 < T_m < T_2)$ の熱浴を使って $T_1 \rightarrow T_m$ の変化を実行し、ついで温度 T_2 の熱浴につけて $T_m \rightarrow T_2$ の変化を実行するとしよう。 $T_m \in (T_1, T_2)$ である限り、生成されるエントロピーは一段で温度を変える場合よりも小さくなるだろう。本当にそうなるか? (以下を読む前に読者はまず自分で計算を試みることを勧める。)

ここで 14.11 と同様熱容量が一定値 C の系と熱浴からなる孤立系を考える。初めは系の温度が T_1 , 熱浴の温度が T_m であると、全エントロピー変化は

$$\Delta S + \Delta S_B = \int_{T_1}^{T_m} dT \frac{C}{T} - \frac{C(T_m - T_1)}{T_m} = C \log \frac{T_m}{T_1} - C \frac{T_m - T_1}{T_m}. \quad (14.35)$$

二段目では、はじめ系の温度が T_m , 熱浴の温度が T_2 であるから

$$\Delta S + \Delta S_B = C \log \frac{T_2}{T_m} - C \frac{T_2 - T_m}{T_2} \quad (14.36)$$

である。よって 2 段過程でのエントロピーの総変化は

$$\Delta S^{(2)} = C \log \frac{T_2}{T_1} + C \left[\left(\frac{T_1}{T_m} + \frac{T_m}{T_2} \right) - 2 \right]. \quad (14.37)$$

一足飛びに一段で温度を変化させるときは

$$\Delta S^{(1)} = C \log \frac{T_2}{T_1} + C \left[\left(\frac{T_1}{T_2} \right) - 1 \right] = C \log \frac{T_2}{T_1} + C \left[\left(\frac{T_1}{T_2} + 1 \right) - 2 \right]. \quad (14.38)$$

A, B ともに正数とするとき、次の関数は $f(A) = f(B)$ で、しかも強い意味で凸関数である ($f''(T) = 2A/T^3 > 0$):

$$f(T) = \frac{A}{T} + \frac{T}{B}. \quad (14.39)$$

よって $f(A) = f(B) > f(T)$ がすべての A と B の間にある T で成り立つ ($\min f(T) = f(\sqrt{AB})$) から, $\Delta S^{(2)} < \Delta S^{(1)}$ である.

この論法を繰り返すと, エントロピーの変化をさらに小さくできるに違いない. 温度変化各段 $\tau = (T_2 - T_1)/M$ の M 段階で温度を変えるとき (いろいろな温度の熱浴のエントロピー変化の総計は (14.37) の第二項を参考にすると 次のようになり, $M \rightarrow \infty$ の極限もわかる:

$$C \left[\left(\frac{T_1}{T_1 + \tau} + \frac{T_1 + \tau}{T_1 + 2\tau} + \cdots + \frac{T_2 - \tau}{T_2} \right) - M \right] \quad (14.40)$$

$$= -C \left(\frac{\tau}{T_1} + \frac{\tau}{T_1 + \tau} + \cdots + \frac{\tau}{T_2} + O[\tau^2] \right) \rightarrow -C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -C \log \frac{T_2}{T_1}. \quad (14.41)$$

つまり, $M = 2$ の場合の (14.37) にならって (14.40) + $\Delta S = \Delta S^{(M)}$ と書くと,

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \Delta S^{(M)} = 0. \quad (14.42)$$

期待どおり, 準静可逆的に温度を変えることができた.

14.13 液体系での可逆準静的熱交換: 奇網

液体の場合はいくらでもよい精度で準静的に二つの液体の温度を熱浴を別に準備することなく交換することができる (図 14.3).

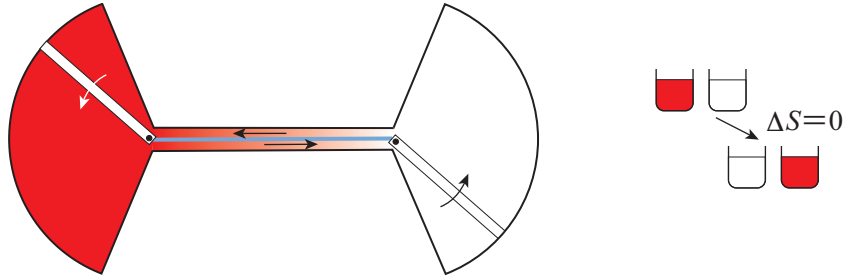


Figure 14.3: 二つの容器は細管で繋がれていて回転する断熱ピストンの両側の液体は混じらないようになっている. 細管内部も透熱隔膜 (青色で表示) で二つに分かれている. 管を細くすればするほど準静的な熱交換に近づく. その極限で図の右と左の部分の間に, 物のやりとりはあるが, 熱のやりとりがまったくないことに注意. これを対向流交換 *countercurrent exchange* 装置という. 生じた現象は, 熱力学的には事実上右の小さな図にあるような左右の入れ替えに過ぎないから, 当然 $\Delta S = 0$ である.

もっと頭の良いやり方は対向流交換の部分 (図 14.3 の細い部分) をたくさん作って

二つの部分を繋ぐことだ (図 14.4).

こんな巧妙なメカニズムを生物がほっておくはずはない. こういうメカニズムを奇網 (*rete mirabile*, pl. *retia mirabilia*) と言い, たとえば水鳥の水かきで冷えた静脈血を暖かい動脈血で置き換えるのは無駄なので, 脚から体に血液を回収するところに奇網があって, 水かきには冷えた動脈血を送るようになっている. 哺乳動物の精巣を低温に保つためにもこのメカニズムは使われている (精索静脈瘤 pampiniform plexus)²⁷⁷). 生物では, 温度だけでなく, イオンや ATP を交換するのが都合のよい場合はそういうものを交換するメカニズムとして奇網は使われている. 奇網を Wikipedia で調べればいろいろ例が見つかる (https://en.wikipedia.org/wiki/Rete_mirabile).

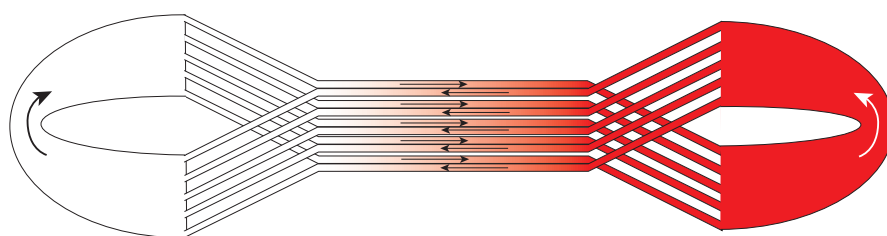


Figure 14.4: 奇網の模式図. 液体を循環させるメカニズムがあれば, 左右の温度を分離したまま液体を交換し続けることができる.

教訓: 熱力学が禁止しないことは実現可能である. 熱力学のメタ原理 8.4 参照.

14.14 準静的に温度を一致させられるか?

熱容量が等しく C である二つのブロックが初めにそれぞれ温度 T_1 と T_2 ($> T_1$) にあったとしよう. この二つを熱接触させて孤立させる. 温度平衡が最終的に成立するが, 第一法則からその温度は $T_m = (T_1 + T_2)/2$ である. したがって, 総エントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_m} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_m} \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_m}{T_1} + C \log \frac{T_m}{T_2} = 2C \log \frac{T_m}{\sqrt{T_1 T_2}} \quad (14.43)$$

となる. もちろん, $(-\log x$ は凸関数ゆえ \rightarrow 13.3) $T_m = (T_1 + T_2)/2 > \sqrt{T_1 T_2}$ だから $\Delta S > 0$ で, これは準静的でも可逆でもない.

最終温度が $\sqrt{T_1 T_2}$ ならエントロピー変化はないから可逆準静的に二つのブロック

²⁷⁷B. R. Robinson, J. K. Netherton, R. A. Ogle, and M. A. Baker, Testicular heat stress, a historical perspective and two postulates for why male germ cells are heat sensitive, *Biological Review* **98**, 603 (2023) 参照.

を同じ温度にもたらすことができるはずである。しかし、 $T_1 + T_2 > 2\sqrt{T_1 T_2}$ だから、最終的にこの二つのブロックが持っている内部エネルギーの総量は減らなくてはならない。系は総体としては断熱されているので、可逆仕事をしてエネルギーを減らすしかない。

つまり、初めに温度が T_1 と T_2 にあった熱源を使って、可逆エンジン (→15.1) (たとえば Carnot エンジン A.8) を熱源の温度差がなくなるまで作動させればこれが実現できるはずである。本当にそうなるか？もちろんそうなるが、それを確かめるのはいい練習問題である。

15 熱機関と熱ポンプ

15.1 可逆エンジンの効率

熱源から熱としてエネルギーを得てそれを仕事に変える装置を熱機関(エンジン) *heat engine* という。Thomson の原理 8.7 から一熱源で仕事をすることはできないが、メタ原理 8.4 により、異なった二つの熱源を使って熱機関を作ることは熱力学に反しない。

温度 T_H の高温熱源と温度 $T_L (< T_H)$ の低温熱源があるとし、1 サイクルの間に高温熱源から熱としてエネルギー Q_H を、低温熱源から Q_L を得、仕事 $-W (> 0)$ を外にする(つまり $W < 0$ の仕事をされる) エンジンを考えよう。1 サイクルでエンジンは元に戻るので、内部エネルギーの保存から

$$W + Q_H + Q_L = 0 \quad (15.1)$$

である。無駄のないエンジンを作るには Carnot 父子によれば(→A.6-A.8) エンジンと熱源の熱交換は可逆準静的にされなくてはならないから、熱のやりとりは等温的になされなくてはならない(→14.11)。高温熱源から獲得する熱でエンジンのエントロピーは

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} \quad (15.2)$$

だけ変化する。同様に低温熱源からの熱によるエントロピー変化は

$$\Delta S_L = \frac{Q_L}{T_L} \quad (15.3)$$

だ。1 サイクルでのエンジンのエントロピー変化は、1 サイクルでエンジンが元に戻るので状態量であるエントロピーに変化はないはずで、結局

$$0 = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L}. \quad (15.4)$$

「効率」 η というものはいつも利益/出費と考えるので、エンジンについては高温熱源からエンジンに供給される熱 Q_H が出費であり、利益は、エンジンがする仕事 $|W|$ である。ここで、エンジン中心に全系を考えているのでエンジンが仕事をすれば $W < 0$ であることに注意。そこでこの場合の効率は

$$\eta = \frac{|W|}{Q_H} = -\frac{W}{Q_H} \quad (15.5)$$

と定義する。(15.1)より

$$\eta = -W/Q_H = (Q_H + Q_L)/Q_H = 1 + Q_L/Q_H. \quad (15.6)$$

(15.4)は

$$Q_L/Q_H = -T_L/T_H \quad (15.7)$$

であるから

$$\eta = 1 - T_L/T_H. \quad (15.8)$$

15.2 Carnot の定理: 可逆エンジンの効率が最大である

では 15.1 で考えた二熱源の間で作動する熱機関一般を考えよう。その効率はどうか。可逆エンジンの効率が与えられた二熱源の間で作動する熱機関に許される最大値である、というのが Carnot の定理 (→A.8) であり、他の熱力学第二法則と等価である (→8.13)。ここでは Clausius の不等式 14.4 を使おう。可逆条件を撤廃すると (15.2) および (15.3) は

$$\Delta S_H \geq \frac{Q_H}{T_H}, \quad \Delta S_L \geq \frac{Q_L}{T_L} \quad (15.9)$$

に変わる。あとは可逆エンジンと同じである。エントロピーの総変化は1サイクル後ゼロなので、(15.4)は

$$0 = \Delta S_H + \Delta S_L \geq \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \quad (15.10)$$

に置き換わる。そこで (15.7) は、 Q_H が正なので、

$$Q_L/Q_H \leq -T_L/T_H \quad (15.11)$$

に置き換わる。よって Carnot の定理が出る:

$$\eta = 1 + Q_L/Q_H \leq 1 - T_L/T_H. \quad (15.12)$$

15.3 絶対温度目盛の熱力学的決定

絶対温度は

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\{Y_i\}} = T \quad (15.13)$$

と定義された (→11.5). 通常, 絶対温度の概念は Thomson と結び付けられているが, 実質的にはそれは Carnot によってエントロピーのはるか以前に導入されている.

Carnot (そして Clapeyron) は熱機関の効率を温度測定に使えることを認識した. 特に, Carnot は経験温度 θ と $\theta - \delta\theta$ の熱浴間で作動する可逆 Carnot 機関の効率 $\delta\eta$ から (のちに Carnot 関数 Carnot function と呼ばれる関数) $\Theta(\theta)$ を定義した:

$$\frac{\delta\eta}{\delta\theta} = \frac{1}{\Theta(\theta)}. \quad (15.14)$$

絶対温度 T が経験温度 θ の狭義単調増大関数であるとする, (15.12) から

$$\delta\eta = 1 - \frac{T(\theta - \delta\theta)}{T(\theta)} = \frac{T'(\theta)}{T(\theta)}\delta\theta, \quad (15.15)$$

つまり,

$$\Theta(\theta) = 1 \left/ \frac{d \log T(\theta)}{d\theta} \right. . \quad (15.16)$$

$\Theta(\theta) = T(\theta)$ になるような θ を使うと都合である. これを要求すると, (15.16) は $\Theta'(\theta) = 1$ になるので, $\theta = \Theta = T$ が要求される. このことははるかのちに Thomson によって強調されることとなった: この関係は, 空気とか水銀とかアルコールなどの物性によらずに温度を普遍的に熱力学の原理だけを使って定義することを可能にする.

理想気体の T が熱力学的に (15.13) で定義された絶対温度 T と一致することを確認しよう (→11.5).

15.4 理想気体の Carnot サイクル

Carnot は理想気体を作業物質とする (ここでは1 モルを使うことにする) 次のような可逆エンジンを考えた (図 15.1):

- (i) 温度 T_H の高温熱源から等温的に熱を吸収し膨張することで外に仕事をする (図 15.1 の A→B).
- (ii) 次に断熱的に T_H からより低温の T_L まで仕事をしながら膨張を続ける (B→C)²⁷⁸.
- (iii) 次に断熱的に T_L の低温熱源に熱を捨てながら等温的に収縮する (そのとき系外から仕事をされる) (C→D).
- (iv) 最後に断熱的に圧縮することで T_L からもとの温度 T_H までもどる (このときも

²⁷⁸これが, Watt の膨張原理である. A.4 参照.

仕事をされる) (D→A).

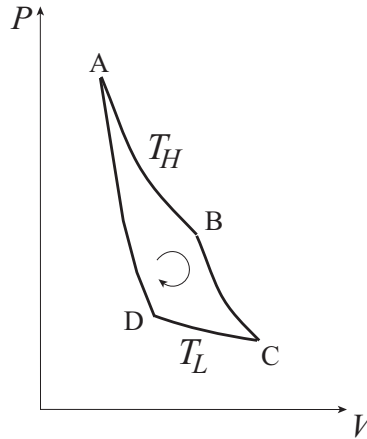


Figure 15.1: Carnot エンジンが使うサイクル過程: AB および CD は準静的等温過程, BC および DA は準静的断熱過程である. 作業物質は理想気体なので等温過程では内部エネルギーは一定である, ということはそこで系がする仕事 (系にされる仕事) は系が吸収する熱 (系が放出する熱) に等しいということだ.

系 (エンジン) に加えられる仕事は

$$W = - \oint_{\text{ABCD}} PdV \quad (15.17)$$

つまり, エンジンが一サイクルにする仕事 $|W|$ は図 15.1 の図形に囲まれた面積に等しい.

等温過程 A→B ではエンジンは外に仕事をするが理想気体では温度が変わらなければその内部エネルギーは変わらないから (→(11.24)), この仕事は温度 T_H の熱源から吸収した熱 Q_H でまかなわれているはずである. よって

$$Q_H = \int_{\text{A} \rightarrow \text{B}} PdV = \int_{\text{A} \rightarrow \text{B}} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \log \frac{V_B}{V_A} > 0. \quad (15.18)$$

同様の考えによって等温過程 C→D で系が低温熱源に放出する熱量 $|Q_L|$ (系は Q_L (< 0) の熱を吸収する) は系にされた仕事そのものだから

$$|Q_L| = - \int_{\text{C} \rightarrow \text{D}} PdV = \int_{\text{C} \rightarrow \text{D}} \frac{RT_L}{V} dV = RT_L \log \frac{V_C}{V_D}. \quad (15.19)$$

この二つを関係づけるには断熱可逆過程での体積の関係を見なくてはならない. Poisson の関係 (→14.9) $PV^\gamma = \text{一定}$ から $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ がわかる. よって $T_H V_A^{\gamma-1} =$

$T_L V_D^{\gamma-1}$ および $T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1}$ が成り立ち, $T_H/T_L = V_D^{\gamma-1}/V_A^{\gamma-1} = V_C^{\gamma-1}/V_B^{\gamma-1}$.
つまり $V_B/V_A = V_C/V_D$ が成り立つ. この関係を (15.18) と (15.19) に使うと (15.4) が出る. あとは 15.1 の議論どおりに (15.8) が出る. したがって, 理想気体の状態方程式に現れる T は熱力学的な絶対温度である.

15.5 二つより多くの熱源のある場合の可逆エンジンの効率

温度 T_i の熱源から Q_i の熱を得て作動する可逆エンジンを考えると, エントロピーの 1 サイクルでの変化はないから, 一般的な Clausius の等式 (→14.5)

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (15.20)$$

が成り立っている. ここで $Q_i > 0$ の (より高温の) 熱源と $Q_i < 0$ の (より低温の) 熱源を区別して, それぞれに上付きの + と - をつけて上式を

$$\sum_{+i} \frac{Q_i^+}{T_i} + \sum_{-i} \frac{Q_i^-}{T_i} = 0. \quad (15.21)$$

のように書き直して, さらに高温側の熱源の温度をすべて最高温度 T_{\max} に置き換えると

$$\sum_{+i} \frac{Q_i^+}{T_i} \geq \frac{\sum_{+i} Q_i^+}{T_{\max}}. \quad (15.22)$$

高温側の熱源の温度をすべて最低温度 T_{\min} に置き換えると ($Q_i^- < 0$ なので), これも

$$\sum_{-i} \frac{Q_i^-}{T_i} \geq \frac{\sum_{-i} Q_i^-}{T_{\min}}. \quad (15.23)$$

のような同じ向きの不等式になる. この二つの不等式を加えて, $Q^\pm = \sum Q_i^\pm$ と書くことにすれば, (15.20) から

$$\frac{Q^+}{T_{\max}} + \frac{Q^-}{T_{\min}} \leq 0. \quad (15.24)$$

が出る. この構造は (15.10) と同じであることを注意.

エネルギー保存は前と同じ $W + Q^+ + Q^- = 0$ を要求する. エンジンの効率 η は仕事/全熱投資であるべきなので, 結局, 2 熱源の間で作動する熱機関についての効率の計算とまったく同じになり

$$\eta = \frac{W}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (15.25)$$

が得られる.

“より一般的な”Carnot の原理 (田崎さんが付録で強調する話) 熱源の温度一定や1 サイクル毎のエンジンの平衡化のような非現実的仮定を置かないでも答えは変わらない. 熱源の温度が一定でなく, 徐々に冷えていくような普通の系とした場合でも, 得られる最高最低温度をそれぞれ T_H , T_L とすれば Clausius の不等式が成り立つことは上の計算から明かだろう. 熱力学を使うためには初めと終わりの状態は平衡状態になくても構わないが, その条件下でならば何が起ころうと $W + Q^+ + Q^- = 0$ と Clausius の不等式 (の上記の拡張をしたもの) が成立するので結論 (15.25) は変わらない.

16 二つの系の間での平衡

16.1 二つの系の間での平衡条件

同じ熱力学座標系 (E, \mathbf{Y}) を使って一義的に表現される平衡状態を持つ (\mathcal{E} を共有するとしてもいい) 二つの系 I と II を全体としては孤立させる。この二つの間にある壁の性質を変えることでこの系の間には様々な平衡関係が成立するだろう。一般に、壁は拘束条件を与えているが、二つの系の間である操作座標のやりとりを許すとすれば、その後の系 I+II のエントロピーは、エントロピー増大の原理 (→12.3) によってそれぞれの系のエントロピーの和よりは小さくなることはない:

$$S_{\text{I+II}} \geq S_{\text{I}} + S_{\text{II}}. \quad (16.1)$$

特にエントロピー最大の原理 12.4 が成り立つとすれば、平衡状態になると $S_{\text{I+II}}$ はやりとりされる量に関して最大になるように決まるはずだ。これが最も一般的な平衡条件である。

ここでエントロピー最大の原理はエントロピーを熱力学座標の関数と考えて、その数学的な定義域 (複合系内部の壁などによる拘束条件を考慮した上での定義域) の中で無制限に変数を変化させたときの関数の最大値を取るという意味であって、12.4 で用心深く考えた物理的にそれが実現できるかどうかを問うことはしていない。

$-[S_{\text{I}} + S_{\text{II}}]$ は凸関数であるから (凸関数の和は凸関数である²⁷⁹)、その最小値、つまり、 $-$ エントロピー $-S_{\text{I+II}}$ は一義的に決まる。

しかし、それが $S_{\text{I}} + S_{\text{II}}$ の極大値であるかどうかはこれだけではわからない²⁸⁰。したがって、例えば、仕事座標 Y が I と II の間で交換され、Gibbs 関係式が

$$dS = \frac{1}{T}dE - \dots - \frac{y}{T}dY - \dots \quad (16.4)$$

²⁷⁹ f, g は定義域を同じくする凸関数とする。この時 $\phi(x) = f(x) + g(x)$ も凸関数である。Jensen の不等式 13.3 を使うと

$$\phi(\lambda x + (1 - \lambda)y) = f(\lambda x + (1 - \lambda)y) + g(\lambda x + (1 - \lambda)y) \quad (16.2)$$

$$\leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) + \lambda g(x) + (1 - \lambda)g(y) = \lambda\phi(x) + (1 - \lambda)\phi(y). \quad (16.3)$$

したがって、 ϕ も凸関数である。

²⁸⁰ 最大になる状態が実際に存在して、しかも \mathcal{E} が開集合ならば、その状態は極大状態であるので (26.146) が成立するが、先にも見たように \mathcal{E} が開集合である保証はない。

と書かれるとき、平衡条件が必ずしも、極大原理

$$\frac{\partial}{\partial Y_I} S_I - \frac{\partial}{\partial Y_{II}} S_{II} = 0 \quad (16.5)$$

つまり、 $y_I/T_I = y_{II}/T_{II}$ から得られるとは限らない²⁸¹。各熱力学座標について吟味を要する。

16.2 熱接触による平衡：熱平衡

熱力学座標系 (E, \mathbf{Y}) のうち E のみを変化させることを考えよう²⁸²。すべての操作座標が固定されているから、これは熱のやりとりだけが I と II の間に許容されているということだ(つまり、熱接触 7.11)。 (16.1) は

$$S_{I+II}(E) \geq S_I(E_I) + S_{II}(E - E_I) \quad (16.6)$$

と書ける。右辺を最大にする E_I が平衡条件を与える。しかし、それが極大条件であるかどうかは、これだけではわからない。

温度は

- (1) 熱平衡のときそしてそのときのみ等しくなるように定義され(→7.11), さらに
- (2) 温度の大小は熱接触での熱の流れる方向と常識的な一致を見るように (Clausius の原理 8.3 と整合するように) 定義されている (→11.5)。

したがって、特に、熱平衡 thermal equilibrium は温度平衡と同値であるから (→11.10),

$$\left(\frac{\partial S_I(E_I)}{\partial E_I} \right)_{\{Y_{iI}\}} + \left(\frac{\partial S_{II}(E - E_I)}{\partial E_I} \right)_{\{Y_{iII}\}} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \quad (16.7)$$

は平衡では実際にゼロになる。つまり、「熱平衡が存在する」ことを要請し、さらに、それが第二法則と矛盾しない条件から極大条件が満足されていることが従うのだ。

ここで温度の一致がエントロピー極大 (→12.4) から言えているわけではないことに注意。むしろ逆であって、Black (→A.2) が基本的であると見た事実、熱平衡が温度一致であること (およびエントロピーの凹性) から、熱平衡におけるエントロピー

²⁸¹ 化学反応は生じて構わない。

²⁸² もちろん化学組成 (化学組成変数) はシフトするので、従来の標準的な化学量の表現では話はややこしい。従来のやり方では、化学組成を凍結しておいて熱を交換した平衡状態を考える。しかし、その後で化学反応を許せば、それぞれの系の内部エネルギーは不変だが、温度は一般には変わるだろう。組成が変わるので比熱が変化するからである。そこでまた熱接触をやり直して微調整をして、云々とこれを繰り返して収束させるのだろうか？

の最大値原理が極大原理を意味する。つまり、熱平衡条件をエントロピーについての性質にまとめることはできるが、本来のエントロピーについての要請からそれが論理的に極小畳み込みではない、

二つの系の間である熱力学座標が交換される時、平衡に達した後のエントロピーは最大値原理で定義できる (→16.1)。こうしてできた複合系のエントロピー関数は座標が加法的ならばまた凹関数である。

凸解析における対応した一般論は極小畳み込みの定理である。

f, g は $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ の凸関数とする。このとき

$$h(x) = \inf_{x=x_1+x_2} [f(x_1) + g(x_2)] \equiv (f \square g)(x) \quad (16.8)$$

を極小畳み込み *infimal convolution* という。これも凸関数である。

[証明] 直接的に Jensen の不等式 (→13.3) を確かめよう。

$$\begin{aligned} \lambda h(x) + (1-\lambda)h(x') &= \lambda \inf_{x=x_1+x_2} [f(x_1) + g(x_2)] + (1-\lambda) \inf_{x'=x'_1+x'_2} [f(x'_1) + g(x'_2)] \\ &= \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} \{[\lambda f(x_1) + g(x_2)] + (1-\lambda)[f(x'_1) + g(x'_2)]\} \\ &= \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} \{[\lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x'_1)] + [\lambda g(x_2) + (1-\lambda)g(x'_2)]\} \\ &\geq \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} [f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x'_1) + g(\lambda x_2 + (1-\lambda)x'_2)] \quad (16.9) \end{aligned}$$

$$\geq \inf_{\lambda x + (1-\lambda)x' = \lambda(x_1+x_2) + (1-\lambda)(x'_1+x'_2)} [f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x'_1) + g(\lambda x_2 + (1-\lambda)x'_2)] \quad (16.10)$$

$$= h(\lambda x + (1-\lambda)x'). \quad (16.11)$$

ここで、(16.9) から (16.10) に行くとき、 x と x' を独立に別々に固定する方が $\lambda x + (1-\lambda)x'$ をひとまとめに固定するより条件が厳しいので、条件を緩めた下限は元の下限より大きいことはない、ということを使った。

16.4 操作座標の交換を許す接触で到達できる平衡状態

一般的に、系 I と II の間である操作座標の交換を許容するとき、到達する平衡状態のエントロピーは (一般論としては、 $-S$ の凸性からその極小畳み込み →16.3 で与えられ)、例えば、次のように得られる (→16.1)。その結果はもちろん自動的に凹である：

$$S(E, Y) = \sup_{Y=Y_I+Y_{II}} [S_I(E_I, Y_I) + S_{II}(E_{II}, Y_{II})]. \quad (16.12)$$

すべての操作座標でなく、その一部の交換のみが許されているときも同様である。ただし、上の式の \sup が極大条件で満足される保証はない。16.1 ですでに注意したように、これが可能かどうかはエントロピー関数の定義域によるので、16.6 で見たように一般論はない。

もしも最大条件が極値条件から得られるならば，平衡条件は

$$\left(\frac{\partial S_{\text{I}}}{\partial X_{\text{I}}}\right)_{X^c_{\text{I}}} + \left(\frac{\partial S_{\text{II}}}{\partial X_{\text{II}}}\right)_{X^c_{\text{II}}} = \frac{x_{\text{I}}}{T_{\text{I}}} - \frac{x_{\text{II}}}{T_{\text{II}}} \quad (16.13)$$

で与えられる．ここで X^c は操作座標 \mathbf{Y} の全体から X を除くことを意味する．

16.5 化学物質の交換を許す接触によって至る平衡状態

このユニットでは E と一つの物質座標 N 以外の操作座標 $\mathbf{Y} \setminus \{N\}$ を固定し， N で表される化合物だけが二つの系 I と II の間で交換される場合に得られる平衡状態を考える．簡単のために，二つを合わせた系は全体として孤立しているとする：

$$S(E, N, \mathbf{Y} \setminus N) = \sup_{N_{\text{I}}+N_{\text{II}}=N} [S_{\text{I}}(E, N_{\text{I}}, \mathbf{Y}_{\text{I}} \setminus N_{\text{I}}) + S_{\text{II}}(E, N_{\text{II}}, \mathbf{Y}_{\text{II}} \setminus N_{\text{II}})]. \quad (16.14)$$

ここで左辺に現れている N と \mathbf{Y} は，それぞれ， $N_{\text{I}}, N_{\text{II}}$ および $\mathbf{Y}_{\text{I}}, \mathbf{Y}_{\text{II}}$ の和である．実際の物質交換過程は図 16.1) のようなものだろう．

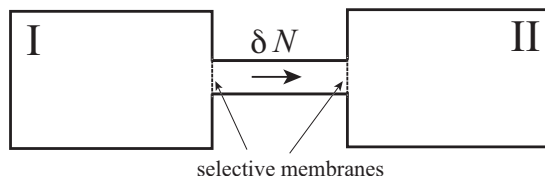


Figure 16.1: 二つの系は，今考えている目的化学物質だけを選択的に透過させる膜を介して接触している．図の真ん中の結合部分は不要であるが，目的化合物だけが交換されていることをはっきりさせるために入れてある（しかし，単離できない化合物はいっぱいあることを忘れるべきではない）．

化学ポテンシャルというものは操作変数の変化について定義されている量であるから，どれだけ物質を出し入れするかで決まる．系の中で反応があろうが，なかろうが関係ない．さらに，化合物の中には，単離できないものもいろいろある．そのようなものについてはその化合物と化学量論的に整合した（平衡）混合物を一つの化合物として出し入れすると考えればいい（→25.11）．このとき物質座標の変化は化学量論的に整合した（平衡）混合物についてはその時々の実際の化学組成によらないことに注意．

ある化合物（単離できないときは，すぐ上で考えているように，それを含む化学量論的に整合的な平衡混合物）を系 I と II の間で図 16.1 にあるように交換できる場合

を考える²⁸³。結合部分のパイプの両側で起こることは実験者が操作的に対象になっている化合物を出し入れするのと同じ現象である。よって、平衡状態では両側の化学ポテンシャルが一致しなくてはならない。つまり、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial N_{iI}}\right)_{E_I, X_I, N_{iI}^c} + \left(\frac{\partial S_{II}(N_i - N_{iI})}{\partial N_{iI}}\right)_{E_{II}, X_{II}, N_{iII}^c} = \frac{\mu_{iI}}{T_I} - \frac{\mu_{iII}}{T_{II}}. \quad (16.15)$$

16.6 圧力平衡

体積を交換できる壁（つまり、可動ピストン）を介しての平衡では体積の可変範囲に制限がないならば、(26.146) からわかるように、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial V_I}\right)_{X_I \setminus V_I, N_I} = \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial V_{II}}\right)_{X_{II} \setminus V_{II}, N_{II}} \quad (16.16)$$

つまり、

$$\frac{P_{II}}{T_I} = \frac{P_{II}}{T_{II}} \quad (16.17)$$

が成立するから、Gibbs の関係から P/T が相互作用している系の間で一致しなくてはならない。壁が断熱でないならばこれは圧力平衡を意味する。

しかし、この場合、体積の変域を制限するのは容易である。ピストンにストッパーを噛ませればいい (図 16.2)。もちろん平衡に達するが、 P/T の一致は成立しない。しかし、合わせた系全体のエントロピーはストッパーの存在下で最大にはなっている。それは変数の変域の境界での最大であって極大ではない^{284,285}。

ここで一般に仕事座標に「ストッパーを噛ませる」ことはしばしば可能であるように見える。熱のやりとりと大きく話が違うことに注意²⁸⁶。

²⁸³ただし、真ん中の結合部分に入るものは、単離不能物質の交換の場合には化学量論的に (仮想的に単離できるとした場合) 整合した (平衡) 混合物である。

²⁸⁴この場合でも直接的に極小畳み込み (→13.2) を使うことができる。読者は変数域について心配するかもしれない。しかし、凸関数に、13.1 の脚注にあるように、数学的に正式な定義、つまり、 f の定義域が C のときその外で無限になるような f の定義を採用して定義域を全空間に広げておけば、機械的計算をやって問題ない。

²⁸⁵《固体摩擦による困難》もしも普通の静摩擦がピストンとシリンダーの間にあるとピストンの最後の位置を決めるのが難しくなる。最終的に到達する平衡状態は摩擦の詳細によって一つに決まらない。

²⁸⁶一般的に言って、「ミクロな部分や量」の交換から全体量の交換が生じるような示量量については、交換を適当なところでやめさせるストッパーを工夫するのは楽でないように見える。つまり、仕事座標にストッパーを噛ませるのは可能であるが、物質座標については容易ではないのではなかろうか。

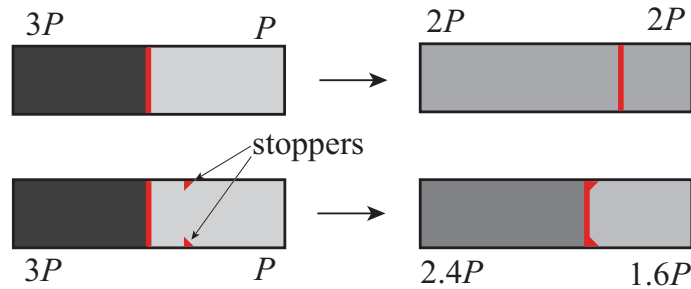


Figure 16.2: ストッパーのない場合とある場合の圧力平衡; 赤い壁は可動で透熱的とする. どちらの場合もエントロピーは与えられた条件下で許される最大値になっている.

16.7 断熱ピストン

図 16.3 にあるような全体として断熱されていて、内部に滑らかに動くが断熱的なピストンがある箱を考えよう.

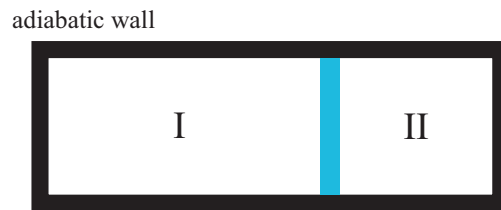


Figure 16.3: 断熱ピストン (青) で仕切られた断熱壁からなる箱

ここで、例えば II の方が初め圧力は I より高いが温度はより低いとしよう. ピストンが勝手に動けるようにして、十分時間が経つのを待つ. 最終的に得られる平衡状態はどうなるか?

ごく一般的に考えると、決定しなければならない変数は I と II の熱力学座標であるから、気体が詰まっているとすれば、決めなくてはならない示量量は E_I, E_{II}, V_I, V_{II} の四つだ. エネルギーと体積の総和は保存される. さらに圧力は一致しなくてはならない. つまり等式は三つある. したがって後一つ関係があれば状態は完全に決まる. その関係は例えば I のみで成立するような関係 (ポリトロープ変化²⁸⁷を仮定するとか) で十分である.

可逆準静的にこれを実行すれば、全エントロピーも保存されるので最終状態は一

²⁸⁷ポリトロープ変化 (polytropic change): PV^n 一定の過程のこと. これは実際に生じるいろんな過程の近似として使われる. どれが生じるかわからないなら、系が行き着く先の平衡がさまざまであることを雄弁に物語る.

義的に決まるはずだ。例えば理想気体なら，準静的断熱過程の諸関係 (Poisson の公式など) から，最終的な温度やピストンの位置が決まる。

では準静的でないときはどうなるか。最終的に I と II の圧力が一致すること，エネルギーと体積が保存されていることは自明であるが，到達する平衡状態はいかなるものであるか？ 結果を簡単にまとめると，準静的でないのだから系内での運動エネルギーの散逸 (エントロピーの増大) が生じる。それがどこに行くかはさまざまであり，到達する平衡状態は \mathcal{E} の中にある開集合を作る。

例えば，ピストンと壁の間に摩擦が全くないとせよ。そうするとピストンは振動し始める。そして，気体が不可逆的な膨張収縮を繰り返すうちに²⁸⁸，I と II に熱としてエネルギーは分配される。しかし，一般には摩擦がある。そうするとピストンと壁の間に熱が発生し，それが I と II にどう分配されるかという問題も生じる²⁸⁹。これは壁とピストンの詳細による。したがって巨視的に見てもいろいろさまざまなことが起こるのであって，熱力学が最終状態が一義でないと言ふときには，その通り一義でないと考えるべきである²⁹⁰。

²⁸⁸理想気体では「分子間相互作用」がまったくないので散逸など起こらないのではないかと？ 熱力学では理想気体といえども平衡状態に到達することが仮定されているが，これは静的には無視できても動的には無視できない相互作用の存在は認めた理想化になっているということだ。

²⁸⁹摩擦がいわゆる固体摩擦，つまり，摩擦力が相対速度によらず一定の場合，ピストンが止まる位置も変わるので，最終の平衡状態で圧力が I と II で一致するという条件からして成立しないことに注意。

²⁹⁰断熱ピストンのような例はいくらでも作ることができるだろう。例えば，断熱壁ではあるが化学種 B の交換は許すとする。体積は変わらないとすると， E と B の量 (これを B と書くことにしよう) が決まれば状態が決まる。つまり未知の量は 4 つある。エネルギーと B の総量は保存される。さらに B の化学ポテンシャルが一致しなくてはならない。関係は 3 つしかない。ここで問題になるのは B をいかに移動するかであり，ノズルから吹きだすとかそっとフィルタ越しに入れるとかで話は変わってくる。

17 混合エントロピー

17.1 復習: 開いた系, 閉じた系

今まで単純系であれ, 複合系であれ, 原則として, 普通の電磁気・力学的仕事と化学仕事を対等に扱ってきたが, しかし, 化学物質の量というものは, 特に化学反応がある場合, いろいろ面倒であることも知っている (第5講) 特に 4.8).

系が物質のやりとりを環境とおこなわないとき, つまり物質座標が一定のとき, 系は閉じていると言われる. そうでない開いた系では物質座標が変化する. それによる内部エネルギーの変化を与える項は質量作用 Z (4.12 では ζ) と呼ばれ, エネルギー保存則 (いわゆる第一法則 → 7.13) を

$$\Delta E = Q + W + Z \quad (17.1)$$

のように書いて開かれた系の熱力学を展開していくのが伝統である. つまり, 開かれた系では熱力学の‘第一法則’が上のように拡張された. 従来の熱力学の教科書では, この拡張をすれば後は何も新たな事実や議論を加えることなく開かれた系の熱力学が作れるような書き方がされている.

しかし, その場合でも, 少なくとも, 化学物質の出入りと化学反応があっても, それらが無い場合の理論が (17.1) の修正以外何もなしに通用することの宣言くらいは必要だろう. さらにそれは熱力学が証明できる事柄ではなく, ある種の原理として熱力学が受け入れる経験事実によって裏打ちされていなくてはならないから, それらについての多少の挨拶くらいは要るだろう.

本書では訂正はするものの従来の教科書からの逸脱を最小に留めたい. そうは言っても, 化学は一筋縄ではいかない. そこで, ここまで化学を逃げ回ってきた人のために化学物質を表現する座標の選択とその制御可能性を繰り返そう.

17.2 熱力学変数としての物質量

開放系でのエネルギーの保存則の成立 (17.1) はよいとして, 第二法則は化学反応があったり Z の項が存在するときも, 化学を無視する場合とまったく変更なしでいいのか? 熱力学はそもそもが熱と仕事の関係から始まったので, 普通の熱力学のテキストでは第二法則を説明するところで仕事や仕事座標についての言及はあるが, 物質量については通常開いた系を考えるまで触れられない.

ここで問題になっているのは仕事座標と物質座標は同じ性格の変数と見ることが

許されるか、という問題である。熱と仕事はエネルギー量として同じ場合でも、熱力学的には根本的に異なる性格の量である (→A.10, 8.3)。では質量作用は熱力学的にどうなのだ？

仕事座標と物質座標が同じ性格の変数であることを言うためには、化学エネルギーと仕事エネルギーの相互変換の際に第二法則が主張するような制限がかからない [あるいは Clausius の言い方 (→A.11) を借りれば補償なしに相互変換できる] ことが実証されていないなくてはなるまい。

17.3 第二法則による制限がないとはどういうことか？

熱と仕事の関係を復習すれば、次のようにまとめられる: (他に変化を残さずに) 仕事 W を Mayer-Joule にしたがって (→7.13) 温度 T の熱 Q に定量的に変換したあと、その熱 Q を仕事に変えるには Carnot の言うごとく限界がある、つまり、 Q から W は復元できない。 [Clausius の言う補償 (→A.11) に割かなければいけない熱があるためである。図 17.1 I)]²⁹¹

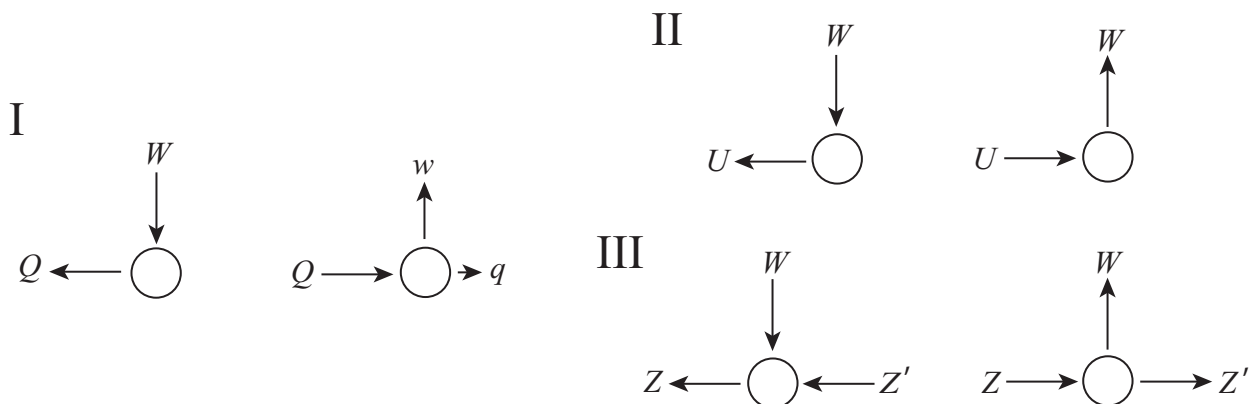


Figure 17.1: 第二法則によるありうる制限: $Q, q (< Q)$: 熱; $W, w (< W)$: 仕事; U : ポテンシャルエネルギー; Z, Z' : いわゆる質量作用。どの場合でもマルで表されている装置の状態は過程の後で元の状態に戻らなくてはならない。

これと対照的に、力学的ポテンシャルエネルギーと仕事の間にはこのような制約がない (摩擦はないとし、過程は準静的に行うとする) (図 17.1 II)。もし仕事 W がポテンシャルエネルギー U に変換されると、このポテンシャルエネルギーを他になん

²⁹¹もちろん等温膨張を使って熱を 100% 仕事に変えることはできるが、そのとき仕事をした系は元に戻らないから (→8.7), 「他に変化を残さずに」とはならない。

の痕跡も残さずに仕事 W に戻すことができる; これが「第二法則の課する制約なしに」 [つまり, Clausius の意味で補償なしに (→A.11)] ということの内容である.

いうまでもなく, この U - W 関係は巨視力学や電磁気学で確立されている²⁹².

では化学エネルギー Z と仕事のエネルギー W の関係にはいかなる第二法則による制限があるのかないのか. 化学物質によって担われている化学的エネルギーを他の形に変換するには, 通常, 物質の交換が要る. ここで図 17.1 の中の円は (エンジンとかモータに当たる) 変換器であるが, 今の場合は例えば可逆電池であり W は電気エネルギーで, エネルギー Z は化学「燃料」の持つ化学エネルギー, Z' は「消費された残り滓」の持つ化学エネルギーである ($W = Z - Z'$).

Z - W 間の相互変換にはいかなる補償も必要ないという事実を検証しなくてはならない: Z と Z' を入れ替えて, 仕事 W を加えて元の「燃料」が復元されることを見なくてはならない. いかなる実験をすればいいのか? 一番スマートなのは電気化学的実験, つまり電池を使うことだ. 電気化学の重要性は実用の重要性もさることながら, 基礎科学的な立場からも見直されるべきである.

要するに, 電池反応と電解反応の間の可逆的關係が化学的な仕事と通常の仕事の等価性を証明するのだ²⁹³.

まとめると, Thomson の原理 (→8.7) も Planck の原理 (→8.5) も仕事座標や, 仕事を物質座標や質量作用を含むもの, 一般化仕事座標 = 操作座標, に拡大解釈することが経験的に正当化される²⁹⁴. 仕事座標も物質座標も内部エネルギー E 以外の熱力学座標とみなしていいのである. 本講ではすでにそのような形で第二法則などを書いてきた²⁹⁵.

17.4 なぜ従来の化学熱力学が論理的でないか?

17.2 に述べた, 従来の論理運びでは, 質量作用を考慮しない体系をまず完成しておいて, そこに化学を接木する, という方針である. これが許容されるためには, 熱力学の基本原則, 特に第二法則が化学反応を許容しなくてはならない. このためには, 従来の第二法則の記述, 定式化が化学反応の有無に依存しないことが要請されるはずだが, そうなっていない. Thomson の原理や Planck の原理には修正が必要であったこ

²⁹²もちろん経験的に検証されている.

²⁹³ A.16 ですで見たとように, 第一法則の確立とこの事実の観察とは分ち難いように見える.

²⁹⁴という「公式見解」に本書は従う. しかし, これは本当に実験的に検証されているかどうか, 反省が必要である. なにしろ, 化学反応にはいろんなものがあるのだから.

²⁹⁵しかし, くりかえし強調しているように, 化学物質の量の変化は注意深く扱わなくてははいけない (第 8 講)

とを思い起こそう (→8.7, 8.5)²⁹⁶. もしも仕事と化学仕事の等価性 (→17.3) が明示的に述べてあるならば, Thomson の原理を改変する必要はない. しかし, Planck の原理 (→8.5) は仕事座標と物質座標の根本的違い (→4.8) を, 8.5 にあるように, 考えに入れなくてはならない. 化学を接木するための台木はそれ相当に準備したものでなくてはならないのだ.

Clausius の原理 (→8.3) は化学反応があろうがなかろうが変わらない. どのように制限された世界 (たとえば化学反応が禁止された世界) でもこの原理は同じ形だからだ. したがって, 従来の Planck の原理から Clausius の原理が導かれたからといっても, これは特定の形の Planck の原理が成り立つ世界の話であって, すべての世界の Clausius の原理が示されるわけではない.

熱力学空間が葉層に分解されることを言うには Planck の原理が使われるから, 化学反応をも取り扱いうるエントロピーを構成するためにはそれ相応に Planck の原理が改訂されていなくてはならない (→8.5).

化学反応が進行する世界で, 反応を固定したければ, 一般には, 通常の熱力学座標を固定せざるを得ない. よって, 熱力学で化学反応も議論できるようにするためにはエントロピーも化学反応が進行する世界で構築されていなくてはならない. 従来の化学熱力学の困難については 4.15 参照.

17.5 選択的透過膜と質量作用

物質と言ってもいろいろあるから, どの化学物質の系外との交換を許すか原理的には指定できるとする (詳しくは 25.3, 25.11 など参照). これは系を取り囲む壁の性質を規定できると約束することでもある. これを可能にする理想化された装置が, 選択的透過膜 *selectively permeable membrane* (簡単のためには *selective membrane*) である. この膜は指定された化学物質の組しか通さない. 原理的にはそのある元素が同位体で置き換わったものや光学対掌体も必要とあれば区別できる²⁹⁷. 物質の量は

²⁹⁶Clausius の原理は修正を必要としないが (→8.12), その理由はいろいろと限定された世界 (例えば化学反応が禁止された世界) でもいつも同じ形をとるからである. 例えばある世界の Planck の原理から Clausius の原理が出せたとしても, それは別の世界での Clausius の原理を出しているわけではない.

²⁹⁷ここでいう選択的透過膜は「半透膜」とよく呼ばれている概念であるが, そのようなものは現実には存在しないとして使わないで済まそうとする向きもあるが, それは選択透過膜という概念の無理解からくるのだ. すでに 4.14 に述べた考え方をくりかえしておく.

「選択的透過膜」は物質の高精度分離過程をブラックボックスとして表現したものと考えべきである. 選択的透過膜は生物の至る所に高精度で現れる (もちろん同位体の置き換えについてはそう敏感ではないが無差別でもない). それらは passive なものとは限らないから熱力学で使うのはよくな

どう測ってもいいが、化学反応を熱力学的に取り扱うためにはモル数を使うのが便利であるから、何も言わない限りモル数で物質量は表現する。ある化学物質を断熱かつ仕事座標一定のもとで系に dN モル添加したとき²⁹⁸系の内部エネルギーが μdN 変化するとき

$$dZ = \mu dN \quad (17.2)$$

と書く²⁹⁹。 N は物質座標であり示量的な量である (特に、系に実際にある化学物質の量、つまり化学組成が dN 変化する保証はない)。一般にはいろいろな物質があるので、それぞれを添字で区別して

$$dZ = \sum_i \mu_i dN_i. \quad (17.3)$$

と書く。 μ_i を化学種 i の化学ポテンシャルと呼ぶ。言うまでもないが、 N_i は示量変数である³⁰⁰。

17.6 開かれた系の熱力学空間

閉じた系の熱力学空間は内部エネルギーと操作座標を合わせた熱力学座標で張られ

い、というもっともに聞こえる意見はある。しかし、系の物質組成は状態量による記述である。化学ポテンシャルの仕事への変換に制限を設けない平衡熱力学では、十分の時間をかけることが許される上に、状態をどう準備するかは問われないので、物質の分離可能性のあるところ、そのプロセスを選択的透過膜としてまとめて記述することは許されるはずだ。例えば、ある混合物から、蒸留である純物質 A を分離できるとしよう。これはいくらでも相平衡を使って可逆準静的に実行できる。こうして分離した A を別の相に加えることを、選択的透過膜と呼ばれるブラックボックスとして記述することは熱力学とまったく整合的であろう。生体膜の場合、ある物質の選択的透過が例えば ATP の消費や、逆方向に流れる別の物質のフラックスとカップルしていたりするかもしれないが、それもそこまですべて含めることで、可逆準静的過程として記述できるだろう。創意と工夫次第と考えられる。少なくとも絶対的に熱力学に反しない限り実現はできるとすべきである。

要するに区別できる物質は準静的に分離できる、というのを原理にしてい。すでに 4.3 (I) としてまとめてある通りだ。その原理の実体化が選択的透過膜なのだ。回路理論におけるオーム抵抗のような理想化された要素と考えるべきである。

昔から「物質 A と B の混合エントロピーを測定すれば、A、B が別物質か否か判定できるか？」というクイズがあった。混合エントロピーの測定は純物質が混合物から回復されるサイクルなしにはできないからこれは不可能である。逆に、異なっていることがわかっているならば、原理的には、分離することが可能で混合エントロピーは測定できる。ここで使われている原則を認めるならば、熱力学のデバイスとして選択的透過膜をいかなる化合物にも実現できると考えて悪いことは何もない。

²⁹⁸そういう操作が実際に (原理的に) 可能であることは 4.14 ですでに論じた。

²⁹⁹ dZ は dQ などと同様に、1-形式を表す記号として使われていて Z の微分という意味ではない。

³⁰⁰この式はエネエネルギーの微小変化の式として、物の量の微小変化がエネルギーに微分可能な変化を与えるということを表現するが、 μ が状態量であることを要求すると、そういう単純な式ではなくなる。それは dQ を TdS と書くことに相当していることに注意。

ていた。17.2 に述べてあるように、熱力学的に、通常の機械仕事と物質が絡む化学仕事とは第二法則的にも等価である。

そこで一般的な Gibbs の関係 11.8 は

$$dE = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \quad (17.4)$$

あるいはエントロピーを中心に考えれば

$$dS = \frac{1}{T}dE - \sum_i \frac{x_i}{T}dX_i - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (17.5)$$

と書ける。ただし、また同じ注意だが、 dN_i は物質座標の変化であって、化学組成の実際の変化ではない。Gibbs の関係式はあくまで実験者の操作に即した式である。

17.7 化学ポテンシャル

ある系における化学種 i の化学ポテンシャル μ_i を決める原理的な方法 (操作的な定義とはいえ実用的だとは言わない) を図示しておこう (図 17.2)。

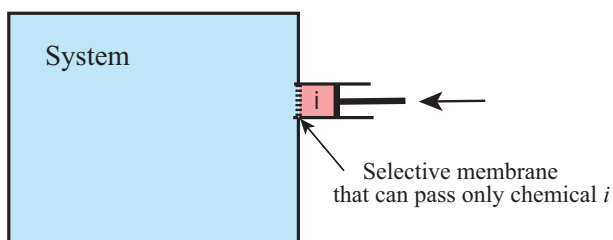


Figure 17.2: 化学ポテンシャルの操作的な定義

はじめ、系に付けられた小さなシリンダーには物質 i のみが詰まっているとする³⁰¹。シリンダーと系の間には化学種 i だけを通す選択的透過膜 (硬い板) がつけてある。ここでピストンを圧して系に化学種 i を加える。その時に要した仕事から μ_i を決めることができる³⁰²。

³⁰¹ 単離不可能物質については、適当な平衡混合物をその代わりに扱うことで問題はないことはすでに論じた (→16.5; 25.11 も参照)。

³⁰² この操作が可逆準静的である保証が必要である、可逆にできるということは思弁的に決められることではないだろう。例えばピストンを押し込むときと引き抜くときで力の大きさが一致するかどうか? 一致することを前提にした議論が普通であるが何がそれを保証するか? 経験事実だけである。しかし、準静的なピストン操作は、化学反応が平衡にあれば、可逆であろう。

Gibbs 関係からわかるように、ピストンを押しながらも仕事座標すべてを一定にし続けることは可能である。化学物質を断熱的に系に加える方法をすでに議論したが (→4.14), 込み入っている。これを避けるには、例えば等温過程を使うことだ。 $\Delta A = W - Q$ は測定できる、ただし、ここで W はピストンを押すことによる仕事、 Q は系を等温に保つために入る熱で、ともに測定可能である。ゆえに、

$$dA = -SdT + \boldsymbol{x}d\boldsymbol{X} + \mu_i dN_i + \dots \quad (17.6)$$

が $dA = \mu_i dN_i$ を意味するので、これから μ_i を決めることができる。ただし、こうして決めた化学ポテンシャルは T と \boldsymbol{Y} の関数であって、本当の熱力学的関係 (E と \boldsymbol{Y} の関数) を与えてはくれないことに注意。

17.8 Gibbs-Duhem の関係

$E = E(S, \{X_i\}, \{N_i\})$ は一次同次関数 (→3.5) であるから (3.5) から

$$E = S \frac{\partial E}{\partial S} + \sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i} + \sum_i N_i \frac{\partial E}{\partial N_i} = ST + \sum_i X_i x_i + \sum_i N_i \mu_i. \quad (17.7)$$

上式の全微分を取ると

$$dE = TdS + SdT + \sum_i (x_i dX_i + X_i dx_i) + \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) \quad (17.8)$$

$$= \left[TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \right] + \left[SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i N_i d\mu_i \right] \quad (17.9)$$

であるが、Gibbs の関係 (17.4) があるので、

$$SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (17.10)$$

が得られる³⁰³。これを Gibbs-Duhem の関係 *Gibbs-Duhem relation* という。もしも

³⁰³物質座標に同値な取り方がいろいろとある。例えば、(17.10) に現れている N を \tilde{N} に置き換えて

$$SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i \tilde{N}_i d\mu_i = 0$$

とできる。この式は化学組成座標をつかった昔からの式と同じように見えるが根本的に違う。この式の \tilde{N}_i は物質座標 N_i の特定の取り方であって、独立変数として化学組成変数を採用したわけではない。従来の化学組成の表示を使つては、組成変数は他の操作座標と必ずしも独立でないから Gibbs-Duhem の関係は成立しない (→4.2)。

一種類の化学物質しかない場合は

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT - \sum_i \frac{X_i}{N}dx_i \quad (17.11)$$

が得られる。

17.9 理想気体の化学ポテンシャル

(17.11) は理想気体については $PV = NRT$ ゆえ

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = -\frac{S}{N}dT + \frac{RT}{P}dP \quad (17.12)$$

となる。温度が一定であれば積分できて

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^\ominus) + RT \log \frac{P}{P^\ominus} \quad (17.13)$$

と与えられる。特に、基準圧力 $P^\ominus = 1$ (化学では P を気圧で計り、1 気圧を基準にすることが多い) のとき $\mu(T, P^\ominus) = \mu^\ominus(T)$ として、

$$\mu(T, P) = \mu^\ominus(T) + RT \log P \quad (17.14)$$

と書くことが多い³⁰⁴。

17.10 Dalton の分圧の法則

異なった気体 1 と 2 をそれぞれモル数 N_1 , N_2 混合した気体の圧力は、理想気体と考えると、エネルギー的な相互作用はないので、その圧力は

$$P = (N_1 + N_2)RT/V \quad (17.15)$$

となる。Dalton は、この式を各気体の分圧 partial pressure

$$P_1 = N_1RT/V, \quad (17.16)$$

$$P_2 = N_2RT/V \quad (17.17)$$

³⁰⁴基準量を決める標準状態の約束はのちに簡単な場合はまとめる (→25.18)。

の和として理解した．これを Dalton の分圧の法則 *law of partial pressures* と呼ぶ．
 気体 1 のモル分率 x *mole fraction* を

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (17.18)$$

と定義すれば，分圧は

$$P_1 = xP, \quad P_2 = (1 - x)P \quad (17.19)$$

と書くことができる．

17.11 撰択透過膜による分圧の理解

分圧は次のように理解することができる (図 17.3)．温度は一定の T とする．

成分気体 1, 2 それぞれのモル数を N_1, N_2 とすると圧 P のもとでその体積は $V_1 = xV, V_2 = (1 - x)V$ となるから図 17.3A にあるように合わせて体積 V にすっぽり収まる³⁰⁵．この容器は断熱されているとする．これらをそれぞれ体積 V に自由膨張させると，温度は変わらないので，Bでの圧力はそれぞれ 17.10 に出てきた P_1 と P_2 になる．この二つを‘重ね合わせると’ $B \rightarrow C \rightarrow D$ となる．気体 1 と 2 は相互作用しないのだから D の圧力は $P = P_1 + P_2$ になる．

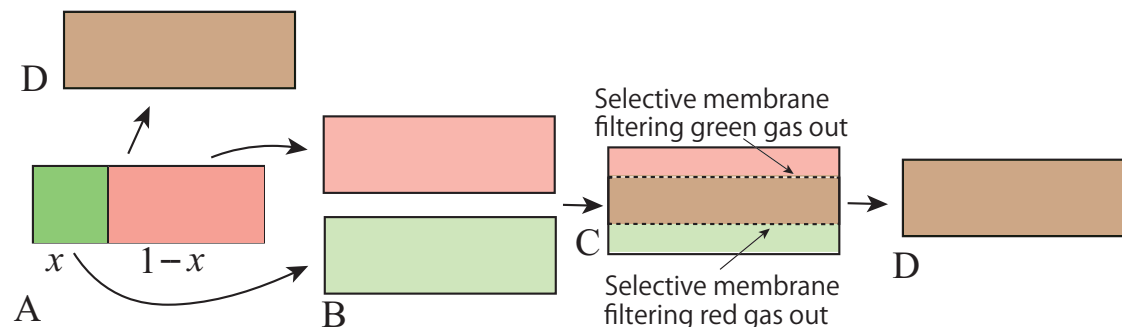


Figure 17.3: Dalton の分圧の法則

図 17.3 A: 成分気体 1 (緑), 2 (赤) それぞれのモル数を N_1, N_2 とするとその体積は $V_1 = xV, V_2 = (1 - x)V$ となるので，合わせて体積 V の箱にきっちり収めることができる．ここで緑と赤の間の隔壁を除いて平衡になるのを待てば D の混合理想気体の実現する．温度は変わらない．

選別的透過膜を使うと Dalton の分圧の法則は気体の断熱自由膨張で理解できる．

³⁰⁵これは分圧の法則の双対であって Amagat の法則とよばれる; つまり，混合気体の (T, P) における体積は，各成分気体の (T, P) における体積の総和になる．

B: A の各区分の気体を体積 V にまで断熱自由膨張させるとそれぞれが対応する分圧の気体になる。
 C: 赤の気体の入った箱の下面を赤の気体だけを通さない選択的透過膜 (つまり、赤の気体を濾し取る装置) で置き換え、緑の気体の入った箱の上面を緑の気体だけを通さない選択的透過膜で置き換えると、二つの箱を一つにまとめることができる。このとき気体相互のエネルギー的な相互作用はないから、 $B \rightarrow D$ の変化に仕事を加える必要はない。つまり内部エネルギーは全過程で一定である。

ここでは撰択透過膜による混合と分離が可逆であることを仮定しているが、それはすでにまとめているように化学からの知見による (→4.3)。

17.12 混合のエントロピー

図 17.3 で $A \rightarrow B$ と変化させると、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ でわかる通り、内部エネルギーは変化しない。しかし、物質を混ぜ合わせるとそれを元の成分に‘分けるのは大変’なので $A \rightarrow D$ は不可逆と考えられる。実際、 $B \rightarrow C \rightarrow D$ は選択的透過膜のおかげで可逆であるが、 $A \rightarrow B$ はそれぞれの気体について断熱自由膨張なので、不可逆過程であり、 $A \rightarrow D$ ではエントロピーは増加するはずである。この増加を混合エントロピー *mixing entropy* という。それは $A \rightarrow B$ 過程でのエントロピー増加と一致するはずなので、それを計算しよう。

理想気体のエントロピー (理想気体の基本方程式) は (11.27) に与えられている。断熱自由膨張は内部エネルギー、したがって温度を一定に保つので、基本方程式から理想気体 N モルの体積変化 $V \rightarrow V'$ についてエントロピーの変化は

$$S(V) = S(V') + NR \log \frac{V'}{V} \quad (17.20)$$

である。

そこで、気体 1, 2 それぞれについて

$$S_{1B} = S_{1A} - N_1 RT \log x, \quad (17.21)$$

$$S_{2B} = S_{2A} - N_2 RT \log(1 - x) \quad (17.22)$$

と与えられるので、全エントロピー変化は

$$\Delta S = -NR \{x \log x + (1 - x) \log(1 - x)\} \quad (17.23)$$

と書くことができる。ただし全モル数を $N = N_1 + N_2$ と書いた。

ところで、「物質を混ぜ合わせるとそれを元の成分に分けるのは大変なので $A \rightarrow D$

は不可逆と考えられる」と言いはしたものの、エントロピー変化の計算を見ると、その増加は混ぜることとまったく関係なく、ただ各物質が希釈される(あるいは膨張する)ことに由来していることがわかる。混合過程は準静的可逆に実行できるから不可逆の原因にはならないのだ。ある人々は拡散(つまり、ある物質が別の物質の中を広がっていくこと)が非可逆性の原因であるというが、真空の中へ広がっていいのだから「拡散」も関係ない。ただの非可逆膨張が非可逆性の原因である。これは 4.3 (I) と無矛盾である。17.16 のおしまいのパラグラフも参照。混合エントロピーという名前が多分よくない。

17.13 Raoult の法則と理想液体混合物

温度 T で液体 A と B の混合物を考える。これらの液体は純粋の時に温度 T においてそれぞれ蒸気圧 P_{A0} , P_{B0} をもつとする。Raoult は、多くの液体混合物で近似的に

A のモル分率が x の混合液体と平衡にある蒸気圧は A, B それぞれの分圧を $P_A = xP_{A0}$, $P_B = (1-x)P_{B0}$ のように求めて加えたものになる。

ことを見出した。この経験則を Raoult の法則 *Raoult's law* という。ここで蒸気圧 *Vapor pressure* とは凝縮相(液相や固相)と平衡にある気相の圧力のことである。

Raoult の法則が完璧に成り立つ液体混合物を理想混合液体 *ideal liquid mixture* と呼ぶ。

17.14 理想混合液体の成分の化学ポテンシャル

温度 T , 圧力 1(atm) の純粋液体の化学ポテンシャルを μ_A^\ominus , μ_B^\ominus , 温度 T , 圧力 1(atm) の気体の化学ポテンシャルを μ_{AG}^\ominus , μ_{BG}^\ominus などと書き, さらに気体が理想気体であることを仮定するとその化学ポテンシャルは (17.14) の形に書けるので, 液体とその飽和蒸気の平衡関係は 17.9 に見たように

$$\mu_A^\ominus = \mu_{AG}^\ominus + RT \log P_A, \quad (17.24)$$

$$\mu_B^\ominus = \mu_{BG}^\ominus + RT \log P_B \quad (17.25)$$

となる。混合液体の中の各成分の化学ポテンシャルを μ_A , μ_B と書くことにすると, それぞれの分圧を持った蒸気と平衡にあるのだから, Raoult の言うようにして分圧が計算できるならば,

$$\mu_A = \mu_{AG}^\ominus + RT \log(xP_A), \quad (17.26)$$

$$\mu_B = \mu_{BG}^\ominus + RT \log((1-x)P_B) \quad (17.27)$$

でなくてはならない。上の二組の等式を見比べると、理想混合液体の中のそれぞれの成分液体の化学ポテンシャルが

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \log x, \quad (17.28)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \log(1-x) \quad (17.29)$$

と与えられることとなる³⁰⁶。

17.15 理想液体の混合エントロピー

(17.7) から 2 成分流体については、一般的に、

$$E = ST - PV + \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (17.30)$$

となる³⁰⁷。

$\mu_A N_A + \mu_B N_B$ の項は 17.14 で考えた 2 成分液体を混ぜる前について、 $N = N_A + N_B$ と書くと

$$xN\mu_A^\ominus + (1-x)N\mu_B^\ominus. \quad (17.31)$$

混合後は

$$xN[\mu_A^\ominus + RT \log x] + (1-x)N[\mu_B^\ominus + RT \log(1-x)]. \quad (17.32)$$

理想液体では混合によってその内部エネルギーや体積は変化しないと仮定するので、温度圧一定条件下での変化は

$$T\Delta S = -\Delta(\mu_A N_A + \mu_B N_B) \quad (17.33)$$

となる。この右辺は、(17.31) と (17.32) を比べると、

$$\Delta S = -NR[x \log x + (1-x) \log(1-x)] \quad (17.34)$$

であることがわかる。これが理想液体を混ぜることによるエントロピーの増加であり、混合エントロピー *mixing entropy* と呼ばれる。この式は理想気体を混ぜるときの式 (17.23) とまったく同じである。

³⁰⁶精密に言うと、純粋の液体の化学ポテンシャルはそれぞれの蒸気圧のもとでの化学ポテンシャルでなくてはならない(→19.9)が、普通の液体の化学ポテンシャルは圧力に敏感にはよらないので違いを無視する。

³⁰⁷この式には内部エネルギーの差や変化ではなく E そのものが現れている。エネルギーの原点は一般的に決める術はないからこのような式は意味がないのではないか？この心配は無用ではなく、エネルギーをどこから測ったか首尾一貫していないといけない。

17.16 混合エントロピーの意味

簡単のために一対一の混合，17.12などで $x = 1/2$ の場合を考えよう。

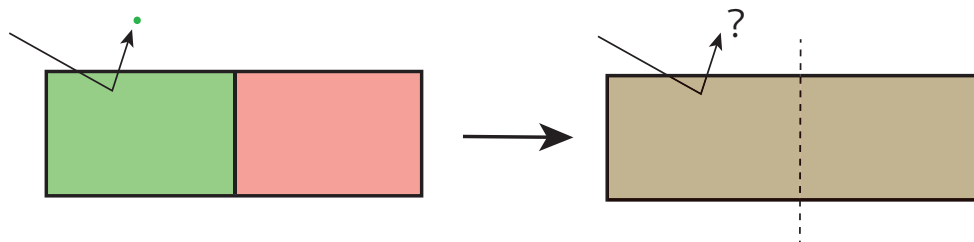


Figure 17.4: 一対一混合から粒子を取り出す実験

ここで系の左半分から粒子を叩き出す実験を考える³⁰⁸ (図 17.4. 混合前はいつでも緑の粒子が検出される。だからわれわれは実験するまでもなく結果を知っている。では混合後はどうか？飛び出してくる粒子は赤か緑でどちらになるかは半々だから、予言できない (図 17.4 右)。

では結果を知るにはどういう質問をすればいいか？「緑ですか？」という YES か NO で答えられる質問³⁰⁹を一つすればいい。「混ぜる」ことで質問しなくてもわかっていたことが、聞かないとわからなくなった。系について失われたわれわれの「知識」は、実験一回あたり YES/NO の質問を一つすれば獲得できる知識であった。

知識の量は、それを知るために必要な質問の数で定量できるだろう。YES/NO の答えがまったく予想できない質問ひとつの答えで獲得できる知識の量 (獲得できる情報量と呼ぶ) を 1 ビットの情報という。

$x = 1/2$ の場合，混合エントロピーは $\Delta S = NR \log 2$ で与えられる。容器が空に

³⁰⁸熱力学の建前としては、物質が粒子からできているかどうかは問わない (問えない)。しかし、たとえば適当な電子線かなんかを巨視物体に照射すれば粒子が飛び出してくることは巨視的経験事実である。系そのものの中でどうなっているかは問わない。量子力学的に極めてややこしくパチンコ玉が飛び回っているような描像とはかけ離れているに違いない。だから本当は誰も知らないのだ。

似たような分子をモル比を決めて混ぜてそれから粒子を取り出すと取り出される確率の比はほぼモル比になる，という検証可能な事実しかここでは使っていないことに注意。

³⁰⁹もちろん，YES/NO の答えの予想がまったくつかない質問でなくてはならない。

「予想がまったくつかない」という条件は一点曇りのない前提だと言えるか？ここには曖昧さがあることを忘れるべきではない。通常は，例えば，空間の完全な対称性を仮定している。

常識的物理学では，量子力学が完全なランダムさを保証するとされているが，それは理論の構成+Bornの確率解釈からの結論であって，「経験事実」というよりも量子力学がすべての基礎であるという信念に基づく意見である。

なるまでこの実験を続け一回ごとに YES/NO の質問をしないと混ぜた後の完全な知識を得たことにはならない。何回質問しなくてはならないか？ 1 モルは Avogadro 数 N_A 回粒子を叩き出せばなくなるから NN_A ビットの情報が混合によって失われたことになる。

次に、断熱自由膨張で体積が 2 倍になる場合を考えよう (図 17.5)。またまた粒子を叩き出す実験を考える。

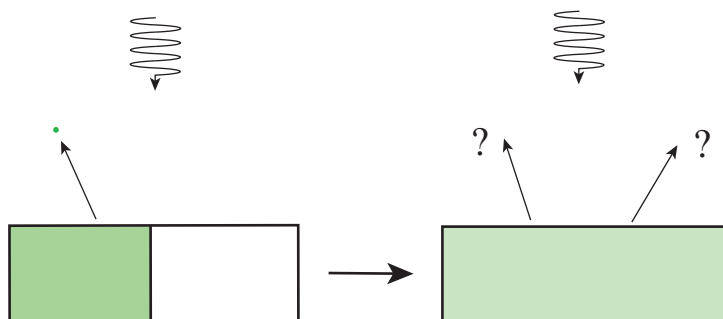


Figure 17.5: 断熱自由膨張で体積が 2 倍になる場合。

体積が二倍になる前は粒子は必ず左から飛び出すか、二倍になった後では左右どちらから出るかわからない。これまた「左からですか」という YES/NO で答えられる質問ひとつ分の知識情報が膨張で失われたことになる。この時のエントロピーの増加は $\Delta S = NT \log 2$ と上の混合問題の場合とまったく同じである。エントロピーの増加はひとえに膨張による (→17.12) という考えと整合している。

この二つの例から、ある変化によるエントロピーの増加は、その変化の結果生じた状態について、変化前と同程度の記述ができるためにわれわれがさらに知らなくてはならない情報の量と定量的に関係しているらしいことがわかる。

化学物質の違いということを次のように整理することができる: われわれは化学物質を巨視的に識別することができる。鍵になる点は巨視的に識別できる化学物質の違いを巨視的手段で消去できないことだ。それゆえ、異なった化学物質を混ぜても、常にそれを分離する巨視的手段がある。巨視的手段で消去できない化学物質の差異は通常ミクロな違いと解釈されるが、そういうことは巨視の実験手段では確認できない。

17.17 相変化とエントロピー

相変化及びそれに関係した話は後でより詳しく取り扱うが (第 23 講), ここでは液体

の水が凍ったり，沸騰して蒸気になるような日常出会うような変化を考える．水を例に挙げるが，それが液体でない固体や気体の状態を取ることを，異なった相になる，という(→23.2)．液相の水とは水道の蛇口から流れ出るような液体の水のことであり，氷の状態を固相，蒸気の状態を気相という．相が変わることを相変化というが，水の場合，われわれが日常経験する圧力の近くでは，この3相は画然と区別でき，相変化温度(融点，沸点)で別の相に転化する．その際融解熱や蒸発熱などと呼ばれる熱(潜熱 *latent heat* とよばれる)の吸収がある．

相 A が相 B に温度 T で準静的に変化するときの潜熱が L であるとするとき，相変化が $A \rightarrow B$ の場合，エントロピーの変化は

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{L}{T}. \quad (17.35)$$

になる．

たとえば， $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ ，1気圧で氷1モルが液体の水になるとき，融解の潜熱は 5940 J/mol である．よって，温度 0°C の液体の水は固体の場合よりも $\Delta S = 5940/273 = 21.75\text{ J/K}\cdot\text{mol} = 2.6R$ ($R = 8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol}$) となる．これは，直感的な分子的描像では，何を意味するだろうか？

先に，17.16 で見たように，1分子あたり一つの YES/NO で答えられる質問で得られる情報の量1ビットは $R \log 2 = 0.693R$ である．ということは，融解のエントロピーは1分子あたり $2.6/0.693 \approx 3.7$ ビットに相当することがわかる³¹⁰．

³¹⁰氷の結晶にはめ込まれている水の分子と液体の中の水の分子を比べると，四回くらい余計に YES/NO の質問をしないとその状態を氷の中と同程度には知ることができない，ということである．たとえば，液体の中で分子は(水素結合などのために)それほど自由に動けはしないが回転はできるように考えるとその回転軸をオクタントで指定するだけでも3ビットはいるのである．

18 等温過程と Legendre-Fenchel 変換

18.1 等温系の熱力学

初めの平衡状態とそれから到達する終わりの平衡状態が同じ温度 T の過程を等温過程 *isothermal process* という。途中で何が起ころうと知ったことではないというのは熱力学のいつもの通りである。そもそも途中が平衡にある必要はないのだから、温度を云々すること自体無意味である。しかし、実際に等温過程を実現する基本的な方法は、系をいつでも透熱壁 (→7.11) を介してある温度 T の熱浴と接触させておくことである。この時初めと終わりの平衡状態が同じ温度 T であることは保証されている。もちろん、温度 T の熱浴と接触し続けていても途中がどうなっているかわからない。

熱力学を使うためには始状態と終状態を可逆準静的過程でつなぐ必要があるから、今の場合は、適当な可逆準静的等温過程を工夫して計算に使うのが都合がよい。等温過程で Gibbs の関係式 (→17.6) がどうなるかをまず考えよう。系の温度を一定に保つには系と外界に自由な熱の出入りを許さなくては行けないので dE でなく

$$dE - dQ = dW + dZ = \sum y_i dY_i = \sum x_i dX_i + \sum \mu_i dN_i \quad (18.1)$$

を考えるべきだが、準静的かつ一定温度なので

$$dE - TdS = d(E - TS) = dW + dZ = \sum x_i dX_i + \sum \mu_i dN_i \quad (18.2)$$

を考えるのが好都合である。そこで

$$A = E - TS \quad (18.3)$$

を考え、これを Helmholtz エネルギー *Helmholtz energy* と呼ぶ³¹¹。等温準静的可逆過程では (17.1) から

$$dA = dW + dZ \quad (18.4)$$

であることに注意。特に質量作用 Z がないならば、 dA は系に可逆的に加えられた仕事になる。ここで前の dQ と同じく dW や dZ は微分形式の記号であって完全微分という意味ではないことに注意 (→9.9)。

³¹¹以前は「Helmholtz 自由エネルギー」と呼ばれた。この名称は「状態を整えるためのエネルギーを差し引いた残り」という意味である。

閉じた系を考えて質量作用 Z がなければ $dA = dW$ であるから、断熱過程におけるのと同様、等温過程でも準静的仕事形式が完全形式になる³¹²。

18.2 等温だが準静的でない過程での Helmholtz エネルギーの変化: 仕事原理
閉じた系を考えよう (したがって Z はない)。等温準静的可逆過程では (18.4) から

$$\Delta A = W \quad (18.5)$$

である。ここで W は系が外から可逆準静的にされた仕事である。

ではこの系外からの仕事が可逆でなく散逸を伴ってなされた時は一般にどうなるか？ 当然系は発熱するだろうが、散逸によって生じた熱は等温条件のためにくっついて熱浴のような環境に逃げていく。つまり、加えられた W すべてが系のエネルギー変化になるわけではないから

$$\Delta A \leq W \quad (18.6)$$

となるはずである。これを最小仕事の原理 *principle of minimum work* という。つまり、ある一定の変化 ΔA を引き起こすために必要な系外から加えられる仕事は、可逆的に仕事を加えるときに最小ですむ、というのである。

系が外に仕事をするとき、無駄なく (散逸 → 2.3 なく可逆的に) それがなされれば最大の仕事を取り出されることになるだろう。これを最大仕事の原理 *maximum work principle* という。この場合 A は減るのだし、系は仕事としてエネルギーを失うのだから、われわれの符号の規約では、 ΔA も W もともに負である。ところで、(18.6) の議論は代数的なので、それはいつも成り立っているはずである。したがって

$$|\Delta A| \geq |W|. \quad (18.7)$$

これが最大仕事の原理: 可逆的なときに最も多くの仕事を取り出すことができる、に他ならない。

質量作用 Z もある一般の場合には W を $W + Z$ に置き換えればいいだけである:

$$\Delta A \leq W + Z. \quad (18.8)$$

もしも、仕事座標が変わらずに、系に化学反応などが起こって化学エネルギーが取り出せる場合には (18.7) と同様に $|\Delta A| \geq |Z|$ が得られる。電池から電気的工作を

³¹²7.6 で見たように、断熱過程ではいつでも仕事形式は完全に準静的でなくて良かったことに注意。ここでは準静的でないといけない。

とり出す場合化学エネルギーが電氣的エネルギーとして取り出されるので Z についての最大原理は重要になる。しかし、実用的には等温条件だけでなく一定圧力という条件も成り立っている場合が重要なので、化学エネルギーについての最大原理は Gibbs エネルギーのところで考える (→19.6)。

18.3 Clausius の不等式と仕事原理

18.2 の仕事原理の導き方は、物理的にはいいかもしれないが、あまり論証という感じがしないという人には、次のような議論を提供しておこう。等温過程の実現のためには一定温度 T の熱浴と系が常に接しているとしてよい。もちろん途中で系が平衡状態にあるとは限らないからその温度が存在するとは限らない。Clausius の不等式 (→14.4; そこに現れる温度 T は熱浴の温度だったことを思い起こそう)。

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (18.9)$$

に $Q = \Delta E - W - Z$ を使うと

$$T\Delta S = \Delta(TS) \geq \Delta E - W - Z \Rightarrow W + Z \geq \Delta(E - TS) = \Delta A. \quad (18.10)$$

これは (18.8) である。

18.4 Helmholtz エネルギー最小の原理と熱力学的変分³¹³

閉じた系が外と仕事のやりとりをしなければ、温度一定の条件下で成り立つ (18.6) は、形式的に

$$\Delta A \leq 0 \quad (18.11)$$

となる。つまり、等温条件下で系外からの操作座標変化への正味の寄与がない場合、実際に変化が起こるならば Helmholtz エネルギーは減少すべきである。(18.11) における Δ の意味は、初めは系は平衡状態にあり、外部からの正味の一般仕事を必要としない操作をそれに施したとき、結果として生じる平衡状態の Helmholtz エネルギーがいくら変化するかというものである。たとえば二つの系を並置した状態を一体と考える平衡状態から、それにある操作を施して実際に合体するような操作である。単なる熱力学的変分のように、状態を分割して示量変数を再配分するのとは異なり、元の系に実際にある操作を施すことによる変化である。(18.11) を Helmholtz エネルギー

³¹³ この事情は 12.7 で見たものと完全に並行である。

減少の原理 *principle of decrease of Helmholtz energy* という。

以下に見るように、壁として内的拘束条件が課されている系については熱力学的変分としても (18.11) を解釈できる。

(T, \mathbf{Y}) の関数 $J(T, \mathbf{Y})$ の等温条件下の熱力学的変分に対応した変化分 δJ は次のように計算される:

$$\delta J(T, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(T, \mathbf{Y}_i) - J(T, \mathbf{Y}). \quad (18.12)$$

ここで分割 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系の温度が全て等しく T の断片 i への分割で $\mathbf{Y} = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}_i$ を満たすようなものとする。

系は単純系かあるいは壁として内的拘束条件 (ただし壁はすべて透熱的であるとする) を課されてできている複合系かであるとしよう。そのある平衡状態に熱力学的変分を課すと、拘束条件を尊重する限り、Helmholtz エネルギー A の \mathbf{Y} に関する凸関数性によって、いつも

$$\delta A \geq 0 \quad (18.13)$$

が成立する。これは等温条件下で平衡状態の普遍的な性質である。

複合系の場合に、熱力学的変分がその内的拘束を課している壁を尊重しないときには、拘束条件を取り払うような変分も許容されるので、 δA の符号は確定しない。もちろん、拘束撤廃が可能で、その時は δ が熱力学的変分を意味する場合にも、Helmholtz エネルギー減少の原理が

$$\delta A \leq 0 \quad (18.14)$$

を意味し、元の平衡系は本当には安定ではなかった、ということとなる。この見地からは (18.13) を安定条件と呼ぶのは理解できないことではない。これから、等温条件下である状態の Helmholtz エネルギーが最小になっていればその状態は平衡状態であることがわかる。これを Helmholtz エネルギーの最小の原理 *principle of minimum Helmholtz energy* と呼ぶ。

18.5 Legendre 変換

$E \rightarrow A = E - ST$ は Legendre 変換 *Legendre transformation*, と呼ばれ、 E の独立変数を S, \mathbf{Y} から T, \mathbf{Y} に取り替える変換になっている [以下 $\sum x_i dX_i$ などをシンボリックに xdX などと簡略に書いておくこととする; 特に物質座標を N と書いても一成分ではない]。確かに、

$$dE = TdS + xdX + \mu dN \Rightarrow dA = -SdT + xdX + \mu dN. \quad (18.15)$$

しかし、これだけでは Legendre 変換の意味がまったくわからない。

$$E(S, \mathbf{X}, \mathbf{N}) \rightarrow A(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = E(S, \mathbf{X}, \mathbf{N}) - TS,$$

と書くとき、 T は勝手に選ばれているのではなく $E(S, \mathbf{Y})$ で決まる (E は S でいつでも連続微分可能である → 13.9; 13.7 も参照):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}}. \quad (18.16)$$

そこで E と A の関係を幾何学的に考えよう。他の変数についての条件はいつも同じなので、以下この項目では (特に図などで) \mathbf{Y} を書かないこともある。

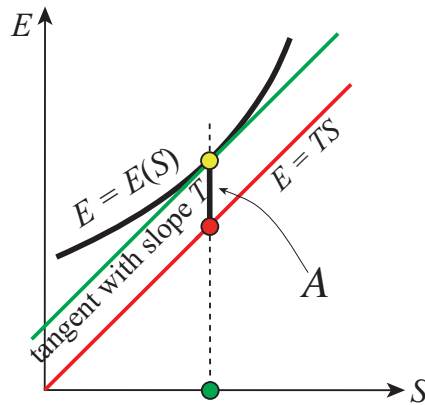


Figure 18.1: Legendre 変換

E は S の関数としては (単調増大) 凸関数である (→ 13.9)。エントロピーの値が緑丸にある状態を考える (図 18.1) と、その状態の温度 T はその S における E の接線 (緑色の直線) の勾配である。同じ傾きを持って原点を通る (赤い) 直線 $E = TS$ を作ると、 $A = E - TS$ は黄丸の E 座標値から赤丸の E 座標値を差し引いたものだ。これはエネルギー軸方向に沿って距離 (本当は符号の付いた距離) を測るとするとき、 $E = E(S)$ という曲線と $E = TS$ という直線の最小距離が A であるということだから、式で書くと:

$$A = \min_S |_{\mathbf{Y}} [E(S, \mathbf{Y}) - TS] \quad (18.17)$$

ということだ。ただし、| の右についている下付きの \mathbf{Y} で操作座標を一定に保った条件のもとで最小値を探すことを表すことにする。こう書くと、 E が S で微分可能だから、極値条件は確かに

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} - T = 0 \quad (18.18)$$

になっていて (18.16) を与えるから, (18.17) は Legendre 変換と一致することがわかる.

(18.17) を

$$-A = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})]. \quad (18.19)$$

と書くと, E は凸関数であるから, これは凸解析における (部分)Legendre-Fenchel 変換 (*partial Legendre-Fenchel transformation*) (→18.6, 18.7) であることがわかる.

これから後は, 本書ではすべての Legendre 変換を Legendre-Fenchel 変換として扱い, 凸解析 (→13.1) の標準的な道具であることを強調する. さらに ((18.18) に現れているような) 関数の微分可能性を仮定しない. この点は相変化を論じる際に重要である (→23.11).

18.6 Legendre-Fenchel 変換

凸関数 $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ (→13.2) に対して

$$f^*(x) = \sup_y [x \cdot y - f(y)] \quad (18.20)$$

を f の共役関数 *conjugate function* という [ここで \sup と \max を神経質に区別するつもりはないが, 大体において標準的な \sup を使う³¹⁴]. 変換 $f \rightarrow f^*$ を Legendre-Fenchel 変換 *Legendre-Fenchel transformation* という. 関数 f がいたるところ微分可能であれば, 18.5 で見たように, Legendre-Fenchel 変換は旧来の Legendre 変換と一致する³¹⁵.

注目すべき点は次の二つの定理である.

- (1) 凸関数の共役関数は凸関数である. [証明 →18.9]
- (2) 凸関数の共役関数の共役関数は元の凸関数そのものである: $(f^*)^* = f^{**} = f$. [証明 →18.10]

³¹⁴《sup と max》‘max’は最大値であって, $M = \max_{y \in C} f(y)$ は, 関数 f が集合 C の中のある点で実際に一番大きな値 M をとる, ということを意味するのに対して, $M = \sup_{y \in C} f(y)$ は f が C 上で取る値の上限のうちで最小のもの (つまり集合 $f(C)$ の最小上界) が M だということを意味するから, f が実際に M の値を取るような点が C の中になくて構わない. 例えば $C = (-1, 1)$ において $f(y) = 1 - y^2$ については $\max_{y \in C} f = \sup_{y \in C} f = 1$ であるが, $g = y^2$ だと $\max_{y \in C} g(y)$ は存在しないが $\sup_{y \in C} g(y) = 1$ である. だから, \sup と \max は区別しなくてはならないが, 直感的には最大値ではあるので, \sup を \max と考えていて構わない.

³¹⁵この頃は微分不可能な場合も含めて Legendre 変換を微分抜きで \sup を使って定義するのが普通になってきたが, 物理では微分可能性はいつでも前面に出ているので, 本書では意識的に「Legendre-Fenchel 変換」という用語を使う. 微分可能でない場合を扱うのは相変化などのある場合でも熱力学関数の完全性 (→18.12) を示すために必須である (→23.11).

E と A の関係に即してこの二つの定理が意味することは:

- (1) $-A$ は温度の関数として凸関数である (つまり A は温度の関数として上に凸である).
- (2) A を知っていれば E を完全に復元できる.

注意 (18.20) にある符号の取り方が数学的な正式の書き方である. しかし, (18.17) や (18.19) にある熱力学により都合のよい式では符号が違ったり sup/inf が取り変わったりしている. 逆変換 (18.31) でも符号が変わっている. 少し考えればいいのだが, 筆者はできるだけものを憶えたくないで (18.20) にある規約に固執する. 逆変換もまったく同じ形をしている. そこで, 読者にも Legendre-Fenchel 変換の定義は凸関数についての (18.20) であると憶えることを強く薦める.

18.7 変数の一部についての Legendre-Fenchel 変換

Helmholtz エネルギーにすでに使われているが (\rightarrow 18.5), $E \rightarrow -A$ は E の変数 (S, \mathbf{Y}) のうち \mathbf{Y} は固定して, S についてだけ Legendre-Fenchel 変換が実行されている. このような変換は部分 Legendre-Fenchel 変換 *partial Legendre-Fenchel transformation* と呼ぶべきであろう. その数学は 18.6 に説明してある通常の場合とほとんど同じである: 変化しないすべての変数を固定して相手にする変数だけについて Legendre-Fenchel 変換を実行すればいい. すでに使っているが, 次の記法を採用しよう:

$$f^*(x, z) = \sup_y |_z [x \cdot y - f(y, z)]. \quad (18.21)$$

その逆変換は

$$f(y, z) = \sup_x |_z [x \cdot y - f^*(x, z)]. \quad (18.22)$$

この場合 E はもちろんすべての変数について凸関数であるが, 等温過程では S についてだけ, つまり E を一変数関数と見て Legendre-Fenchel 変換を使っている. 後でも注意するが, このような部分的な Legendre-Fenchel 変換で得られる関数 (今の場合は $-A$) は, 相手にしている変数について (今の場合は T について) は, 凸関数であるが, 他の変数については変換前の関数 (今の場合は E) と同じであることに注意. つまり, $-A$ は T については (各 \mathbf{Y} で) 凸関数であるが, \mathbf{Y} については (凸関数にマイナスをつけてひっくり返しているので) (各 T で) 凹関数である. したがって, $A(T, \mathbf{Y})$ は全体としては凸関数でも凹関数でもない.

18.8 内部エネルギーを全変数で Legendre-Fenchel 変換するとどうなるか?

熱力学で使われる Legendre-Fenchel 変換はいつもその全熱力学変数についてではなくその部分集合についてのものである (→18.7) が、 $E = E(S, \mathbf{Y})$ の全独立変数について Legendre-Fenchel 変換するとどうなるか？ E は示量変数の一次同次式なので (→3.5)

$$0 = \sup_{S, \mathbf{Y}} [ST + \mathbf{y} \cdot \mathbf{Y} - E] \quad (18.23)$$

となる。これは無意味な結果である。そうだろうか。0 はもちろん凸関数だから逆変換は

$$E = \sup_{T, \mathbf{y}} [ST + \mathbf{y} \cdot \mathbf{Y}] \quad (18.24)$$

である。0 はまったく曖昧さが無い出発点である。そこから示量変数を測定して決めれば、最も重要な熱力学量が決定されるのである。したがって、自明に見える (18.23) を熱力学の基礎として据えることも可能だろう；温度と操作座標の共役変数すべて (T, \mathbf{y}) の関数として、0 は完全な熱力学関数 (→18.12) なのだ。

18.9 凸関数の共役関数は凸関数である

以下の計算が示すように、 f^* が (18.20) で定義されていれば、 f のいかんに関わらず、 f^* は Jensen の不等式 (→13.3) を満足するから凸関数である。

任意の $\lambda \in [0, 1]$ をとって

$$\begin{aligned} \lambda f^*(x_1^*) + (1 - \lambda)f^*(x_2^*) &= \lambda \sup_{x_1} [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) \sup_{x_2} [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \\ &= \sup_{x_1, x_2} \{ \lambda [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \} \\ &\geq \sup_{x_1=x_2} \{ \lambda [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \} \\ &= \sup_x \{ \lambda [x \cdot x_1^* - f(x)] + (1 - \lambda) [x \cdot x_2^* - f(x)] \} \\ &= \sup_x [x \cdot (\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*) - f(x)] \\ &= f^*(\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*). \end{aligned} \quad (18.25)$$

したがって、 f^* は f の性質に関わらず凸関数である。特に、凸関数の共役関数は凸関数である。

18.10 $f^{**} = f$ である

$f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ を凸関数とすると $f^{**} = f$ である。

定義によって $\forall x$ そして $\forall y$ について

$$f^*(y) \geq x \cdot y - f(x) \quad (18.26)$$

である。もしも f が凸なら各 y について等号が成立する変数 x が存在する³¹⁶。したがって、下の左の不等号で各 y について等号の成立する x が存在する、つまり、右の等号が成立する：

$$f(y) \geq x \cdot y - f^*(x) \Rightarrow f(y) = \sup_x [x \cdot y - f^*(x)]. \quad (18.27)$$

³¹⁶これを本当に直感的に理解するためには、凸関数とその支持超平面の幾何学が必要で、これはこ

この最右辺は f^{**} の定義であるから、 $f^{**} = f$ を意味している。

18.11 Legendre-Fenchel 変換による Helmholtz エネルギーの定式化
(18.17) を

$$-A(T) = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] = \sup_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] \quad (18.28)$$

と書き換えてみよう。 $E(S)$ は凸関数であるから、これは凸解析の (部分) Legendre-Fenchel 変換 18.6 (あるいは 18.7) に他ならない。つまり、

$$-A = E^* \quad (18.29)$$

である (ただし、すべての変数について変換しているわけではなく、 S についてしか変換していないことには注意)。これから直ちに T の関数として $-A$ が凸関数、つまり、 $A(T)$ は上に凸な温度の関数であることがわかる。さらにこれから

$$(-A)^* = E^{**} = E. \quad (18.30)$$

であることもわかる。もう少しあらわに書くと、これは

$$E = \sup_T |_{\mathbf{Y}} [TS - (-A)] = \sup_T |_{\mathbf{Y}} [TS + A] \quad (18.31)$$

ということである。

この意味するところは極めて重大である。

$E = E(S, \mathbf{Y})$ は与えられた系についての熱力学的関係を完全に記述している関数である (→18.12)。それからえられる Helmholtz エネルギー A から (18.31) のように E が復元される、ということは A も、温度という熱力学座標以外の基本的でない熱力学量に依存しているにもかかわらず、熱力学的関係を完全に記述している関数であるということである。

18.12 完全な熱力学関数

Legendre-Fenchel 変換で内部エネルギーをエントロピーと仕事及び物質座標の関数 $E = E(S, \mathbf{Y})$ として復元構成できる熱力学関数を完全な熱力学関数 *complete thermodynamic function* という。18.5 に見たように Helmholtz エネルギーはその一例である。

18.13 Helmholtz エネルギーについての Gibbs-Helmholtz の公式

Helmholtz エネルギーは完全な熱力学関数 18.12 であるから、Helmholtz エネルギーか

の節の付録 D に説明されている (→D.2)。

もし f が凸でない場合、各 y に対して等式を成立させる x が存在する保証はないので、 $f^{**} = f$ が成立する保証はない。18.9 で示されているように、 f^{**} は凸であり、 f が凸である部分では f と一致するので、 f^{**} は f の凸包 *convex hull* と呼ばれる。

ら内部エネルギーを再構成できる公式があるはずだ。 $E = A + TS$, $dA = -SdT + ydY$ なので

$$E = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} = A + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}} = \left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}}. \quad (18.32)$$

これはそもそもは Gibbs エネルギーについての公式 (19.7) を焼き直したものである。物質的に閉じているので, $\sum \mu dN = 0$ である (が化学組成は一定とは限らない)。

D 補講：Legendre-Fenchel変換の幾何学的意味

D.1 凸関数は下から超平面で支えられる

$f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ を凸関数とするとそのエピグラフ $\text{epi } f$ (\rightarrow 13.2) は凸集合なので、それより下にある超平面 $\mu = h(x) = x \cdot b - \beta$ が存在する。つまり

$$f(x) \geq x \cdot b - \beta \quad (\text{D.1})$$

が成立するように $b \in \mathbb{R}^n$ と $\beta \in \mathbb{R}$ を選ぶことができる³¹⁷。図 D.1 左参照。特に各 b について β をできるだけ小さく取って超平面 $y = x \cdot b - \beta$ が f のエピグラフに接するようにできる。epi f に接する超平面を f の支持超平面 supporting hyperplane と呼ぶ。 f のグラフそのものが epi f のその支持超平面の包絡面であることがわかる (図 D.1 右参照)。つまり、epi f の支持超平面のパラメタ (b, β) の全体から f が再構成できる (\rightarrow D.2)。これが Legendre-Fenchel 変換 18.6 の本質である。

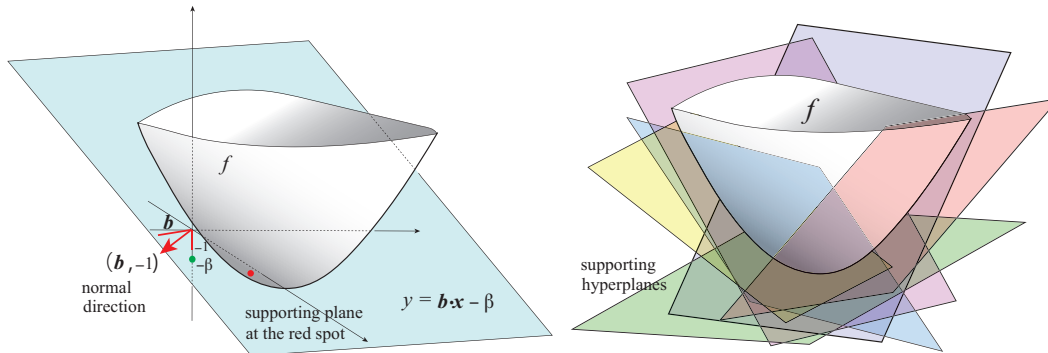


Figure D.1: f の支持超平面の例

D.2 支持超平面集合からの凸関数の再構成

$f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ を凸関数とする。その epi f を上側に含む (接していてもいい) 超平面を $\mu = x^* \cdot x - \mu^*$ と書くことにし、これを定義しているパラメタ (x^*, μ^*) 全部の集合を

³¹⁷この方程式は $(x, y) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$ で $(0, -\beta)$ を通り $(b, -1)$ に直交する面である:

$$(b, -1) \cdot (x, y + \beta) = 0 \Rightarrow b \cdot x - y - \beta = 0 \Rightarrow y = b \cdot x - \beta. \quad (\text{D.2})$$

F^* と書こう:

$$F^* = \{(x^*, \mu^*) \mid f(x) \geq x^* \cdot x - \mu^* \text{ for } \forall x \in \mathbb{R}^n\}. \quad (\text{D.3})$$

この集合が閉凸集合であることは次のように Jensen の不等式 (13.1) を使って示せる:
 (x_1^*, μ_1^*) と (x_2^*, μ_2^*) が F^* に属しているとしよう. $\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$f(x) \geq x_1^* \cdot x - \mu_1^*, \quad (\text{D.4})$$

$$f(x) \geq x_2^* \cdot x - \mu_2^* \quad (\text{D.5})$$

であるから $\lambda \in [0, 1]$ として

$$f(x) \geq (\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*) \cdot x - (\lambda \mu_1^* + (1 - \lambda)\mu_2^*) \quad (\text{D.6})$$

が成り立つ. つまり, $(\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*, \lambda \mu_1^* + (1 - \lambda)\mu_2^*) \in F^*$ であった.

$\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$f(x) \geq x^* \cdot x - \mu^* \quad (\text{D.7})$$

ということは $\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$\mu^* \geq x^* \cdot x - f(x) \quad (\text{D.8})$$

ということだから

$$\mu^* \geq \sup_x [x^* \cdot x - f(x)] \quad (\text{D.9})$$

を意味する. つまり, $(x^*, \mu^*) \in F^*$ ということは関数 f^* を次のように定義すると

$$\mu^* \geq f^*(x^*) = \sup_x [x^* \cdot x - f(x)]. \quad (\text{D.10})$$

言い換えると, $F^* = \text{epi} f^*$ ということだ. f^* が f の共役関数である. F^* は閉凸集合であったから f^* は, すでに 18.9 で見たように, 凸関数である.

f^* は各点 x^* で, $(x, \mu) \in F = \text{epi} f$ の条件下で, アフィン関数 $g(x^*) = x \cdot x^* - \mu$ の上限値になっている.

D.3 勾配不等式

f を凸関数とする. $\forall z$ についてベクトル x^* が

$$f(z) \geq f(x) + x^* \cdot (z - x) \quad (\text{D.11})$$

を満足するとき, x^* を x における f の劣勾配 *subgradient* という. そして不等式 (D.11) を劣勾配不等式 *subgradient inequality* という (図 D.2 参照).

$$\partial f(x) = \{x^* \mid f(z) \geq f(x) + x^* \cdot (z - x) \text{ for } \forall z\}, \quad (\text{D.12})$$

は凸集合である.

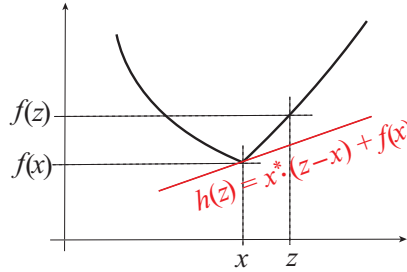


Figure D.2: 劣勾配 x^* と劣勾配不等式の絵解

この不等式が意味することは図 D.2 の中の次のアフィン関数

$$h(z) = x^* \cdot (z - x) + f(x) \quad (\text{D.13})$$

が点 $(x, f(x))$ における $\text{epi} f$ の支持超平面 (\rightarrow D.1) を表すということだ.

もしも f が x で微分可能でないならばそこでの劣勾配は一義的でない. x における f の劣勾配全体は x における f の劣微分 *subdifferential* と呼ばれ $\partial f(x)$ と表記される (\rightarrow (D.12)).

もしも f が x で微分可能ならば, (D.11) は

$$f(z) \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (z - x) \quad (\text{D.14})$$

となる. これを勾配不等式 *gradient inequality* と呼ぶことにしよう.

D.4 勾配不等式の結果

(D.14) を二点 x と x' について書くと, 任意の点 z について

$$f(z) \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (z - x), \quad (\text{D.15})$$

$$f(z) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (z - x') \quad (\text{D.16})$$

だから

$$f(x') \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (x' - x) \Rightarrow f(x') - f(x) \geq \nabla f(x) \cdot (x' - x), \quad (\text{D.17})$$

$$f(x) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (x - x') \Rightarrow f(x) - f(x') \geq \nabla f(x') \cdot (x - x'). \quad (\text{D.18})$$

この二つの式を加えると

$$0 \geq \nabla f(x) \cdot (x' - x) + \nabla f(x') \cdot (x - x') = -(\nabla f(x) - \nabla f(x')) \cdot (x' - x). \quad (\text{D.19})$$

つまり,

$$(\nabla f(x) - \nabla f(x')) \cdot (x - x') \geq 0 \quad (\text{D.20})$$

が得られる.

例えば, これを内部エネルギー E に適用すると熱力学空間の任意の二点の間の熱力学量の差についての不等式

$$\Delta S \Delta T + \sum \Delta x_i \Delta X_i + \sum \Delta \mu_i \Delta N_i \geq 0 \quad (\text{D.21})$$

が得られる (応用は [23.6](#)).

19 等温等圧過程と Gibbs エネルギー

19.1 等温等圧系の熱力学

しばしば実験は，制御の容易さのゆえに，等温等圧で行われる．主に化学反応が生じる系では，Gibbs 関係式は

$$dE - TdS + PdV = d(E - TS + PV) = \sum_{V^c} x_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.1)$$

と書けるから，Helmholtz エネルギー (→18.1) の場合と並行に考えると，Gibbs エネルギー *Gibbs energy* と呼ばれる次の量

$$G = E - TS - (-P)V = E - TS + PV \quad (19.2)$$

を定義するのが好都合である．これも Helmholtz エネルギーと同様 Legendre 変換であるので， E を S と V に関する Legendre-Fenchel 変換として次のように書いておくのが，その数学的性質を見るにはより容易である (→18.6, 18.7):

$$-G = \sup_{S,V} |_{\mathbf{Y} \setminus V} [TS + (-P)V - E]. \quad (19.3)$$

条件 (何を固定しておくか，など) は | の後に記してある． V の共役変数は $-P$ であることを忘れないように．Legendre-Fenchel 変換の一般論 (→18.6) から $-G$ は T, P の関数として (V 以外のすべての操作座標 Y_i を固定した場合) 凸関数であり³¹⁸，したがって，

$$E = \sup_{T,P} |_{\mathbf{Y} \setminus V} [ST + (-P)V - (-G)] = \sup_{T,P} |_{\mathbf{Y} \setminus V} [TS - PV + G] \quad (19.4)$$

のように E が逆変換で復元されることは A の場合 (→18.11) と同様である．つまり， G は熱力学的関係を完全に記述している関数だ (→18.12)．

19.2 部分的な Legendre-Fenchel 変換についての注意

18.7 で注意したように， $T, \mathbf{X}, \mathbf{N}$ すべての多変数関数として A は凸関数でも凹関数でもない．その構成から G についても似たような注意が必要である． $-G$ は T, P

³¹⁸ A の場合同様，ここでも S, V についての部分的な Legendre 変換である (→18.7)．

の関数として凸関数，つまり G は V 以外の仕事座標と物質量を固定したとき T, P の関数としては二変数の凹関数で， T, P を固定したときは V 以外の仕事座標と物質量の多変数関数として凸関数である．もちろん $T, P, \mathbf{Y} \setminus V$ すべての関数として G は凸でも凹でもない．

19.3 エンタルピー

19.1 の Legendre-Fenchel 変換は初めに V についての変換，ついで S についての変換と二段変換として理解できる：

$$-H = \sup_V |_{S, \mathbf{Y} \setminus V} [-PV - E], \quad (19.5)$$

$$-G = \sup_T |_{P, \mathbf{Y} \setminus V} [TS - H]. \quad (19.6)$$

これをまとめると (19.3) になる． H はエンタルピー *enthalpy* と呼ばれる．これから内部エネルギーは逆変換で復元できるのでこれも熱力学的に完全な関数である．等圧条件下で体積変化による仕事によるエネルギーの出入りを度外視した残りのエネルギー変化が ΔH である．これは，普通の実験室での化学反応であれば反応熱 *reaction heat* として吸収される熱量に相当する．

(19.6) と (18.28) を比べると (18.32) に対応した式

$$H = \left(\frac{\partial G/T}{\partial 1/T} \right)_{P, \mathbf{Y} \setminus V} \quad (19.7)$$

が得られる．これを普通 Gibbs-Helmholtz の式 *Gibbs-Helmholtz equation* といい，実験的に求まった反応熱から Gibbs エネルギーを計算するのに使われる (→24.1)．

19.4 化学ポテンシャルと Gibbs エネルギー

化学実験ではしばしば体積以外の仕事座標がない．つまり，体積仕事以外の仕事の出し入れがない系を扱うことになる．その場合は

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.8)$$

だから，等温等圧条件下では

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.9)$$

となる。したがって、等温等圧条件下で化学物質を図 17.2 に準じて加えれば、それに必要な仕事 $\mu_i dN_i$ から直接的に対応した化学ポテンシャルが得られるはずである。ただし、得られる化学ポテンシャルは、17.7 で説明した場合と違って、独立変数は T , P , および V 抜きの操作座標である。

dN_i の意味は (→4.8) 実験者が化学物質 i を dN_i モル系に加えることである。ここで、この添加を化学物質 i のみを通す選択的透過膜を介して実行してもいいから、系中にある i 物質の化学ポテンシャルは外から測れる μ_i そのものである。しかし、系には系の事情があるから系の中にある化学物質 i がそのまま dN_i モル (代数的に) 増える保証はない。内部で反応が生じるのが普通だからだ。

19.5 化学平衡の条件

dN_i を加える前の系の平衡状態の化学組成座標が \tilde{N} であったとすると、 dN_i が加えられたことによって、化学組成は変化する。その量を $d\tilde{N} = \{d\tilde{N}_j\}$ と書くことにしよう。これに要するエネルギーは (T, P 一定条件下で)

$$\sum_j \mu_j d\tilde{N}_j \quad (19.10)$$

である。可逆準静的に dN_i を系に加えるとその Gibbs エネルギーは $\mu_i dN_i$ 変化する。よって、これと上の式は一致しなくてはならない:

$$\mu_i dN_i = \sum_j \mu_j d\tilde{N}_j. \quad (19.11)$$

要するに、一般的に次の等式が成立してはならない:

$$\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \cdot d\tilde{\mathbf{N}}. \quad (19.12)$$

特に化学反応が閉じた系内部で生じるとすると、化学反応があったとしても

$$0 = \boldsymbol{\mu} \cdot d\tilde{\mathbf{N}} \quad (19.13)$$

でなくてはならない³¹⁹。これが化学反応の平衡条件であるが、以下本節では化学反応がない場合のみ考える (反応そのものは第 25 講以下で扱う)。

³¹⁹ これからわかるように、Kirkwood と Oppenheim の教科書に指摘されているように、系が閉じていれば化学ポテンシャルが Gibbs の関係に現れることはない。

19.6 ‘化学仕事’ 最小原理

多くの化学の実験では体積仕事以外の系外との仕事のやりとりはない。それで、

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.14)$$

は、温度、圧一定の可逆準静的条件下では (→17.1)

$$\Delta G = Z \quad (19.15)$$

となる。

では不可逆過程ではどうなるか？ $G = A + PV$ だから、 W が体積仕事の場合のみの場合

$$\Delta G = \Delta A - W = \Delta A + P\Delta V \quad (19.16)$$

であることがわかるが、(拡張された) 最小仕事の原理 (18.8) から

$$\Delta G \leq Z. \quad (19.17)$$

つまり、最小化学仕事の原理とでも言うべき不等式が得られる。

電気化学では、この原理が電池を充電するときの最小電気エネルギーを与えることとなる。最大仕事の原理 (18.7) を出したのとまったく同じ議論で、たとえば電池から電気エネルギーを取り出すときには最大化学仕事の原理とでもいうべき

$$|\Delta G| \geq |Z| \quad (19.18)$$

が導かれる。つまり、取り出される‘電力’は可逆準静的なときが最大である。

19.7 Gibbs エネルギー最小の原理

閉じた系が外と体積仕事以外の仕事のやりとりをしなければ、温度圧力一定の条件下で成り立つ (19.17) は

$$\Delta G \leq 0 \quad (19.19)$$

となる。以下の話は、Helmholtz エネルギーの場合 18.4 とまったく並行である。

等温条件下で系外からの操作座標変化への正味の寄与が (体積仕事を除いて) ない場合、実際に変化が起こるならば Gibbs エネルギーは減少すべきである。(19.19) における Δ の意味は、初めは系は平衡状態にあり、外部からの正味の (体積仕事以外

の)一般仕事を必要としない操作をそれに施したとき, 結果として生じる平衡状態の Gibbs エネルギーがいくら変化するかというものである. たとえば二つの系を並置した状態を一体と考える平衡状態から, それにある操作を施して実際に合体するような操作である. 単なる熱力学的変分のように, 状態を分割して示量変数を再配分するのは異なり, 元の系に実際にある操作を施すことによる変化である. (19.19) を Gibbs エネルギー減少の原理 *principle of decrease of Gibbs energy* という.

これから, 等温等圧条件下である状態の Gibbs エネルギーが最小になっていればその状態は平衡状態であることがわかる. これを Gibbs エネルギーの最小の原理 *principle of minimum Gibbs energy* と呼ぶ.

しかし, 以下に見るように, 壁として内的拘束条件が課されている系については熱力学的変分としても (19.19) を解釈できる.

\mathbf{Y}' を \mathbf{Y} から V を除いたすべての操作座標とすると, (T, P, \mathbf{Y}') の関数 $J(T, P, \mathbf{Y}')$ の等温等圧条件下の熱力学的変分に対応した変化分 δJ は次のように計算される:

$$\delta J(T, P, \mathbf{Y}') = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(T, P, \mathbf{Y}'_i) - J(T, P, \mathbf{Y}'). \quad (19.20)$$

ここで分割 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系の断片 i への分割で $\mathbf{Y}' = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}'_i$ を満たすようなものとする.

系は単純系かあるいは壁として内的拘束条件(ただし壁はすべて透熱的で等圧条件を満たすようなものであるとする)を課されてできている複合系かであるとしよう. そのある平衡状態に熱力学的変分を課すと, 拘束条件を尊重する限り, Gibbs エネルギー G の \mathbf{Y}' に関する凸関数性によって, いつも

$$\delta G \geq 0 \quad (19.21)$$

が成立する. これは等温等圧条件下で平衡状態の普遍的な性質である.

複合系の場合に, 熱力学的変分がその内的拘束を課している壁を尊重しないときには, 拘束条件を取り払うような変分も許容されるので, δG の符号は確定しない. もちろん, 拘束撤廃が可能で, その時は δ が熱力学的変分を意味する場合にも, Gibbs エネルギー減少の原理が

$$\delta G \leq 0 \quad (19.22)$$

を意味し, 元の平衡系は本当には安定ではなかった, ということとなる. この見地からは (19.21) を安定条件と呼ぶのは理解できないことではない.

19.8 温度圧力一定の条件の下での相平衡

純粋の物質の異なった二相が共存しているときは(ちょうど氷の浮いた水のように), 界面で接している二つの相 A と B をその物質を自由に交換できる壁で接した二つの異なった系 A, B と解釈することができる. 温度 T と圧 P 一定の条件下でこの二つの系が平衡にある条件は Gibbs エネルギーが最小になることである (→19.7). 全系の Gibbs エネルギー G は A, B それぞれの Gibbs エネルギーの和なので

$$G_{A+B}(T, P, N) = G_A(T, P, N - N') + G_B(T, P, N'). \quad (19.23)$$

これを N' で偏微分すれば

$$-\mu_A + \mu_B = 0. \quad (19.24)$$

つまり, 平衡にある二相で化学ポテンシャルは一致していなくてはならない. 二相共存の条件(19.24)は, Δ が相 A→B による変化を表すとすると,

$$\Delta\mu = 0 \quad (19.25)$$

とも書ける.

19.9 Clapeyron-Clausius の公式

沸点が圧力を変えるとどうなるかは実用的にも重要な問題である(減圧蒸留 vacuum distillation を思い出そう). これを理解するには圧力で化学ポテンシャルがどう変わるか知る必要があるが, 仕事座標として体積のみがある系でモル体積 V/N を v , モルエントロピー S/N を s と書くと, (17.11) は

$$d\mu = v dP - s dT \quad (19.26)$$

と書くことができる.

19.8 と同じに Δ が相 A→B での変化を表すとしよう. 図 19.1 の白矢印つまり相共存線にそって dT , dP を取ると, (19.25) は, $\Delta v = v_B - v_A$, $\Delta s = s_B - s_A$ と記すと,

$$\Delta v dP = \Delta s dT \quad (19.27)$$

と書ける((19.25) そのもの). この式で, dT/dP は白矢印の傾き, つまり, 共存圧力を少し変えると相転移温度がどう変わるかを表している:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A}. \quad (19.28)$$

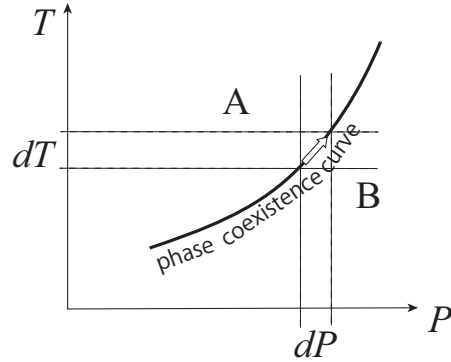


Figure 19.1: 二相共存曲線に沿って圧力を少し変えると共存温度はどう変わるか: 白矢印の傾きが知りたい。

これを Clapeyron-Clausius の式 *Clapeyron-Clausius equation* と呼ぶ。A→B の潜熱を Q とすると、相変化の潜熱と Δs の関係 (17.35) から (19.28) は

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{Q}{T\Delta v} \quad (19.29)$$

と書き直せる。上の計算で B が凝縮相 (液相や固相) で A が気相なら P は温度 T でこの物質の蒸気圧である。

19.10 理想希薄混合物

17.14 では Dalton の法則 (→17.10) と Raoult の法則 (→17.13) という経験則に基づいて任意の割合の液体の理想的な混合物を考えた。Dalton の法則はまだいいが、Raoult の法則が任意の割合の混合物に成立する場合は実は稀である。しかし、モル分率 x が 0 か 1 に近いときはかなり正確であることが知られている。したがって、理想混合状態の化学ポテンシャルの式 (17.28) および (17.29) は x の小さなときにはかなりよい近似であるといってよい。これらの式が成立するとき、この混合物を理想希薄混合物 *ideal dilute mixture* と呼ぶ。

ある気体がある液体に少ししか溶解しないときその液体の中での気体成分のモル分率 x が気体の圧力に比例するという法則 (Henry の法則 *Henry's law*) は Dalton の法則を認めれば Raoult の法則から出るが、Raoult の法則よりもはるかに多くの系で成り立つ。

19.11 融点降下

物質 B の液体に他の物質 A がモル分率にして x ($\ll 1$) だけ溶解しているとする。こ

のとき、温度 T の液体の化学ポテンシャルは (17.29) を参考にして (ここでは圧力 P を変えないので書かない)

$$\mu_L(T) = \mu_L^\ominus(T) + RT \log(1-x) \quad (19.30)$$

と書ける。ここで $\mu_L^\ominus(T)$ は B でできた純粋液体の化学ポテンシャルである³²⁰。この混合液体から B の結晶が析出する現象を考える。結晶はほとんど純粋の B よりなるので、純粋結晶中の B の化学ポテンシャルを $\mu_S^\ominus(T)$ と書くと融点 T_m において、19.8 ですで見たとように、

$$\mu_L^\ominus(T_m) = \mu_S^\ominus(T_m). \quad (19.31)$$

融解によってできた液体に不純物が混じると融点が下がる: $T_m \rightarrow T_m - \Delta T$ (凝固点降下 *melting point depression*)。このときこの温度の結晶と平衡にあるのは不純物 A を含んだ液体でありその化学ポテンシャルは (19.30) なので平衡条件は

$$\mu_S^\ominus(T_m - \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_m - \Delta T) + R(T_m - \Delta T) \log(1-x). \quad (19.32)$$

x が小さいとして Taylor 展開すれば ($x\Delta T$ は高次の微量なので無視)

$$\frac{\partial}{\partial T_m} [\mu_S^\ominus(T_m) - \mu_L^\ominus(T_m)] \Delta T = RT_m x \quad (19.33)$$

が得られる。ここで L は融解熱 (\rightarrow 17.17) である。 μ の偏微分は (17.11) から、

$$[s_L(T_m) - s_S(T_m)] \Delta T = \frac{L}{T_m} \Delta T = RT_m x \quad (19.34)$$

なので融解点が降下する程度 ΔT は、

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{L} x. \quad (19.35)$$

溶質 x モルを溶かしたつもりでも、それが溶けた後でいくつかに分かれると実質的に物質のモル数が増加したことになり、融点が (19.35) から期待されたよりさらに降下することになる。これは電解質が水の中でイオンに電解する最初の証拠を与えることとなったので、歴史的に重要である (cf. 26.2)。

³²⁰この節では \ominus は純粋物質を意味する。

19.12 沸点上昇

液体に気化することのほとんどない物質を溶解すれば、沸点 T_b が ΔT だけ上昇し、新たな沸点で純粋の液体の蒸気と不純物が x モル分率入った液体とが化学平衡にあることとなる。(19.32) に相当する式は

$$\mu_G^\ominus(T_b + \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_b + \Delta T) + R(T_b + \Delta T) \log(1 - x). \quad (19.36)$$

議論は 19.11 とまったく並行だから、 L を気化熱として

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{L} x. \quad (19.37)$$

沸点が T_b から不純物のために上昇する理由は、 T_b においてその蒸気圧が P でなく ΔP だけ減るためである。これを見積もるためには温度 T_b 圧力 $P - \Delta P$ で化学ポテンシャルの一致を書き下せばいい:

$$\mu_G^\ominus(T_b, P - \Delta P) = \mu_L^\ominus(T_b, P - \Delta P) + RT_b \log(1 - x). \quad (19.38)$$

化学ポテンシャルの圧力依存性が必要であるが、それも (19.26) からわかって P の周りに Taylor 展開すれば

$$-v_G \Delta P = -v_L \Delta P - RT_b x. \quad (19.39)$$

今の場合気体のモル体積は液体のそれより通常圧倒的に大きいので v_L は無視してよく、さらに気体は大體理想気体で近似していいだろうから $v_G = RT/P$ を使うと圧力降下は

$$\Delta P = Px \quad (19.40)$$

と与えられる。これは本質的に Raoult の法則 (\rightarrow 17.13) である。

19.13 浸透圧: van't Hoff の法則

溶媒分子だけを通す選択的透過膜を介して、溶液と純溶媒を接すると、(19.30) からわかるように溶液の方の溶媒の化学ポテンシャルが純溶媒のそれよりも小さいので、溶媒は純溶媒から溶液へと流入しようとする。これを押しとどめるために溶液側に圧力をかけなくてはならない。溶媒が純粋溶媒から溶液へと流れ込んでこないようにするために十分最小な圧力 π を浸透圧という (図 19.2)。

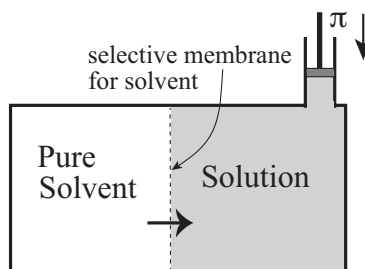


Figure 19.2: 水平の矢印は溶媒分子が侵入する傾向を表す。

つまり、ものが流れない平衡状態を作るには溶液側の圧力を $P \rightarrow P + \pi$ と増加しなくてはならない。溶媒の化学ポテンシャル μ_{solv} の釣り合い条件は

$$\mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P + \pi, T) + RT \log(1 - x) = \mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P, T) \quad (19.41)$$

であるから (19.32) の Taylor 展開と同様にして van't Hoff の法則 *van't Hoff's law*

$$-v\pi = -RTx \Rightarrow \pi = nRT \quad (19.42)$$

が得られる。ただし、 n はモル濃度である; x はモル分率であるが $x \ll 1$ が普通であるので、溶媒 1 モルあたりの溶質のモル数である。その体積は v なので $x/v = n$ なのである。

19.14 束一的性質

Raoult の法則 (→17.13), Henry の法則 (→19.10), 融点降下 (→19.11), 沸点上昇 (→19.12), van't Hoff の法則 (→19.13) はすべて溶質の個性にはよらず化学ポテンシャルの中の $\log x$ か $\log(1 - x)$ 項のせい (つまりモル比のせい) であるので、ひとくくりにして考えることができる, というわけでこれらの現象は束一的性質 (*colligative properties*; 一絡げに理解できる性質という意味) と言われる。

20 ヤコビアン の活用

20.1 内部エネルギーの強微分可能性, 復習

内部エネルギーはエントロピーと仕事及び物質座標の関数として, 連続強微分可能な凸関数であることを見た (13.9). したがって

$$dE = TdS + \sum x_i dX_i + \sum \mu_i dN_i \quad (20.1)$$

は完全微分であり, E の凸関数性から, T, x_i 及び μ_i はエントロピーと仕事及び物質座標の関数として (Lipshitz) 連続である (→13.4). 熱力学だけからはこれ以上の内部エネルギーの滑らかさ, 例えば温度の熱力学座標による微分可能性などを言うことはできない.

しかし, 経験的には, 相変化がない限り, かなり高階の偏微分可能性が成立しているようである³²¹. そこでここでは内部エネルギーが二階連続微分可能性 (C^2 性) を持つことを仮定して, その帰結を調べる準備をしておく.

偏微分係数の熱力学における記法について不慣れな人は 9.2 参照.

20.2 Legendre-Fenchel 変換と変数変換

Legendre-Fenchel 変換 (→18.6) によって, 得られる完全な熱力学関数 (→18.12) の独立変数は示量変数とは限らないので, もしも系の熱力学空間の次元が D ならば, D 個の熱力学変数の組を別の D 個の熱力学変数の組に変換する必要がしばしば生じる. 例えば Gibbs エネルギーの独立変数は $T, P, \mathbf{Y} \setminus V$ だから, この変数の組を $S, V, \mathbf{Y} \setminus V$ で表現することが基本方程式 (→11.11) を使うためには要求される. 化学ポテンシャルを温度などで微分することはすでにやってきた.

これからわかるように, 内部エネルギーが二階連続微分可能性を持つことの帰結を知るには, 一般的にある熱力学量を別の熱力学量で自由に微分した結果が計算できるという.

20.3 微分の連鎖律

n 個の変数 X_1, \dots, X_n (\mathbf{X} とまとめて書く) の関数 $f(\mathbf{X})$ を別の n 個の変数 x_1, \dots, x_n

³²¹統計力学の結果では熱力学ポテンシャルはほとんどの場合区分的に正則である. しかし, 統計力学が熱力学より基本的な物理の分野というわけではないから, 経験科学としてのこの結論の意味は極めて不明瞭である. 正則性の実験的検証は至難だろう.

(\boldsymbol{x} とまとめて書く) の関数として微分するとする.

注意 この項目から 20.6 までは \boldsymbol{X} や \boldsymbol{x} は仕事座標やその共役変数を表すものではなく, 一般的な変数である. 大文字 (resp., 小文字) は示量 (resp. 示強量) を表すわけでもない.

ここで, 変数変換 $\boldsymbol{X} \rightarrow \boldsymbol{x}$ は ‘微分同相写像 diffeomorphic を与えるようなもの’ とする³²². 言い換えると, 滑らかな変数変換の結果, 変換前に区別できていたものができなくなるようなことがない限り, 以下に出てくる形式的計算は常に正しい.

f を \boldsymbol{x} の関数とみなして微分の連鎖律 chain rule を使う:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right)_{X_j^c}. \quad (20.2)$$

ここで上付き c は独立変数の組の中からそれがついていない変数以外をすべて集める, という意味である. ここで上付き t を転置の意味として縦ベクトル

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{X}} = \left(\left(\frac{\partial}{\partial X_1}\right)_{X_1^c}, \dots, \left(\frac{\partial}{\partial X_n}\right)_{X_n^c} \right)^t \quad (20.3)$$

などを定義すると (20.2) は

$$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} = \left[\frac{\partial \boldsymbol{X}}{\partial \boldsymbol{x}} \right] \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{X}} \quad (20.4)$$

と書くことができる. ここで第 (i, j) 成分が $\partial X_j / \partial x_i$ であるような次の $n \times n$ 行列を導入した:

$$\left[\frac{\partial \boldsymbol{X}}{\partial \boldsymbol{x}} \right] = \text{matr} \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right) \quad (20.5)$$

$$= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & \ddots & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} & \ddots & \ddots & \ddots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & \dots & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} \end{pmatrix}. \quad (20.6)$$

³²²つまり, 「滑らか」でしかも各点 \boldsymbol{X} の周りの n 次元小立方体を, 写される行先の点 \boldsymbol{x} の周りにあるつぶれていない (つまり, 体積が正の) n 次元立体に, 写像するような変換のことだ. \boldsymbol{X} の周りで線形化するとこの写像は正則な線形写像になる.

ここでさらに \mathbf{x} から別の n 個の変数 a_1, \dots, a_n (\mathbf{a} とまとめて書く) への微分同相写像を続けて施す (つまり $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{a}$) ことにすれば

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{a}} = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{a}} \right] \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{X}} \quad (20.7)$$

と書くことができ偏微分の変換はちょうど行列の掛け算

$$\left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{a}} \right] = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{a}} \right] \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \quad (20.8)$$

で書けることがわかる。[二変数の場合に一度くらい手を動かして確認することを勧める。]

20.4 ヤコビアン: Jacobi 行列式

(20.6) で導入した行列 (Jacobi 行列と呼ばれる) の行列式をヤコビアン *Jacobian* といひ、次の記法を使う:

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial(\mathbf{X})}{\partial(\mathbf{x})} = \det \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right) = \det \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right). \quad (20.9)$$

この式では上に並んでいるのが従属変数の組 (行列式の‘列’に対応) で下に並んでいるのが独立変数の組 (‘行’に対応) であると解釈する (\rightarrow (20.6)).

特に、変数が二個の場合は

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \\ \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \quad (20.10)$$

である。

20.5 ヤコビアンが行列式であることから来る計算規則

ヤコビアンを活用するには簡単な計算規則を (20.12 にまとめてあるように) いくつか憶えておくだけでいいが、そのうちのいくつかはヤコビアンが行列式であることから直ちに成り立つ規則で、憶えるまでもない。

行列式では、二つの行あるいは列を入れ替えると符号が変わる。ヤコビアンの定

義式 (20.9) から，二つの従属変数あるいは独立変数の順序を入れ替えるとヤコビアンは符号を変える．特に二変数の場合にあらわに書けば

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)}. \quad (20.11)$$

行列式のある列あるいは行に定数 b をかけると，行列式自体が b 倍される．われわれに必要なのは $b = -1$ の場合だけである．特に二変数の場合にあらわに書けば

$$\frac{\partial(-X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, -Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(-x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, -y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.12)$$

20.6 ヤコビアンで書いた連鎖律

(20.8) の行列式を作れば

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}. \quad (20.13)$$

であるが行列式はただの数なので可換で

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)}. \quad (20.14)$$

とも書ける．

上記の関係は，分子，分母に同じものがあるときは払って関係を簡略にできるという，代数的関係になっていることに注意．ヤコビアンを使った計算では微分解析が形式的に代数になるのだ．熱力学においては，このような形式的計算を自由に行なって足を踏み外すことはまずない．形式的計算のルールを，二変数の場合に例示すれば次のようになる；まず‘分数’の上下を分離して，空いたところに同じ‘因子’を挿入すればいい：

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.15)$$

ここで A, B としては独立変数として扱えるものならなんでもいい．

20.7 ヤコビアンによる偏微分係数の表現

ヤコビアンの表現では下に並んでいる変数が独立変数なので， F を \mathbf{x} の関数とする

とき

$$\frac{\partial(F, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & 1 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_1^c}. \quad (20.16)$$

特に、二変数の場合は

$$\frac{\partial(F, y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y. \quad (20.17)$$

さらに、たくさん変数がある場合でも、とりわけその中のある二つの変数を中心に考察したいときには、(20.16)の構造から推測できるように、他の変数はないものと考えて式の変形をやって構わない。

20.8 連鎖律から得られる基本的な結果

X, Y が独立に変化できる熱力学量であるとする、自明に

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)} = 1 \quad (20.18)$$

であるが、これに(20.15)を使うと

$$1 = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.19)$$

つまり、

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} = 1 \Big/ \frac{\partial(A, B)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.20)$$

これとヤコビアンによる偏微分係数の表現(→20.7)を組み合わせると、例えば

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = 1 \Big/ \frac{\partial(x, Y)}{\partial(X, Y)} \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y = 1 \Big/ \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y \quad (20.21)$$

この関係は、このように代数的に導くと単純な関係に見えるが、実は左辺では X, Y は x と $Y(x, y)$ の関数と考えられ $Y(x, y)$ を止めて x で微分しているのに対して、右辺では、 x, y が X, Y の関数と考えられ、 Y を止めて X で微分しているのので、解析的にはかなり自明でない。例としては (比熱 C_V については →14.6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = 1 \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{C_V}. \quad (20.22)$$

代数的計算がいいのだから次のようなこともできる。

$$\frac{\partial(x, X)}{\partial(y, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(y, X)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(y, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.23)$$

偏微分係数に翻訳すれば

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \bigg/ \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \quad (20.24)$$

$x = P, y = T, X = V$ と置くと

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (20.25)$$

ここで α は等圧熱膨張係数 isobaric thermal expansion coefficient, κ は等温圧縮率 isothermal compressibility である:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (20.26)$$

20.9 Young の定理と Maxwell の関係

Young の定理 9.7 は E の二階偏微係数がすべて存在するならば、結果は偏微分の順序によらないことを教える。つまり、 Y_i で一般にエントロピーと仕事及び物質座標のどれかを表すときに³²³

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Y_i \partial Y_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial Y_j \partial Y_i}. \quad (20.27)$$

³²³従来 of 化学組成の表現を使うと、ここにあることは化学反応がないときのみ正しい。

つまり,

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_j^c} = \left(\frac{\partial y_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_i^c} \quad (20.28)$$

が成立する. 熱力学ではこの関係を Maxwell の関係 *Maxwell's relations* という. 例えば仕事座標として体積のみを持つ気体では

$$dE = TdS - PdV \quad (20.29)$$

であるが, これについては Maxwell の関係は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (20.30)$$

を与える. 物理的には, これは驚くべき関係である. 断熱的に体積を変えたときの温度変化は, 一定体積でエントロピーを変化させたときの圧力変化と定量的に関係づけられるのである. 直感的に³²⁴これを理解するのは容易ではあるまい.

20.10 ヤコビアンによる Maxwell の関係の統一的表现

Maxwell の関係は内部エネルギーだけでなく, 完全微分量の二階微分についてはいつでも成立するから, 例えば完全な熱力学関数についての Maxwell の関係にはいろいろのものがある. しかし, 記憶しておくべき公式は次のただ一つである:

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.31)$$

ここで大文字は示量量, 小文字は示強量を表し, 対応するアルファベットはエネルギーに関する共役量である: (X, x) は, 例えば, (S, T) , $(V, -P)$, (N, μ) などを表している.

この式はすでに **9.18** で導かれている³²⁵.

³²⁴あるいは統計力学だけを使って (つまり熱力学関係式を一切使わずに)

³²⁵物理的意味を考えて導かれた

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$$

は大昔から知られている. Mike Stone 君が教えてくれた. しかし, 従来の導出は公式の本質を衝かない趣味の悪いものである (Am. J. Phys. にある). **9.18** で見たように物理は関係ない.

20.11 Maxwell の関係の統一: 代数的記憶術

(20.28) を見やすく書くなら, \dots で X, Y 以外の示量変数を書くことにして

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X,\dots} = \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_{Y,\dots}. \quad (20.32)$$

先に注意したように (\rightarrow 20.7), \dots の部分はわざわざ書かなくてもいいので必要な二変数の部分のみ取り出すと, この等式は

$$\frac{\partial(x, X)}{\partial(Y, X)} = \frac{\partial(y, Y)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.33)$$

よって,

$$\frac{\partial(x, X)}{\partial(y, Y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(X, Y)} = -1. \quad (20.34)$$

これと (20.11) から直ちに (20.31) が出る. しかし, 以上は, 導出というより記憶術に近い.

20.12 ヤコビアン計算のルールまとめ

ヤコビアンの定義は 20.4 特に (20.9) にある. これから偏微分係数が

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{\dots} = \frac{\partial(A, \dots)}{\partial(B, \dots)} \quad (20.35)$$

のように書ける (\rightarrow 20.7).

ヤコビアンを使う際の計算は代数計算であり, その際のルールは次の三つのみである:

(i) 符号についてのルール (\rightarrow 20.5): 文字の水平な入れ替え³²⁶あるいは文字の符号を変えると全体の符号が変わる:

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)}. \quad (20.36)$$

$$\text{例えば } \frac{\partial(-X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.37)$$

(ii) 連鎖律 (\rightarrow 20.6): 分母子に同じ因子 $\partial(\dots)$ を乗じても除してもいい:

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.38)$$

³²⁶これは転置に相当.

(iii) Maxwell の関係 (→[20.10](#)): $(X, x), (Y, y)$ を任意の共役示量量-示強量ペアとするとき

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.39)$$

次の講義に出てくるいろいろな例を通してヤコビアンを使った見通しのよい計算に慣れるといい。

21 エントロピー弾性

21.1 輪ゴムの実験³²⁷

(アスパラガスやブロッコリなどを束ねるのに使われる) 幅広の輪ゴムを用意する. 温度センサーとしては諸君の唇を使う. まずはじめに輪ゴムを唇に軽く当てて室温の感じを確認する. 少し冷たく感じるはずである. 次に図 21.1 左にあるように輪ゴムのできるだけ接近した二箇所を両手の親指と人差し指の間にしっかり挟んで, 図の右にあるようにできるだけ急速に強く引き延ばす.

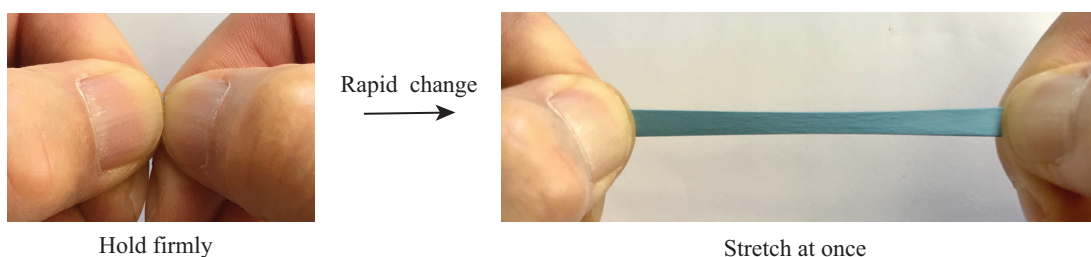


Figure 21.1: 幅広の輪ゴムを強く急速に引き伸ばすと, この系については断熱可逆準静的過程が近似的に実現できる.

そのあとすぐに引き伸ばした部分を唇に当てて見よう. 温かくなっているはずだ. その後強く引き伸ばしたまま伸ばされた部分が大体室温になったあとで急に手を離すと縮んだ部分が冷たくなることも唇温度計で確認できる.

「急速に」引き伸ばすと言ったところで, 人間にできることはタカが知れているので, 輪ゴムの緩和時間に比べれば十分にゆっくりで可逆準静的過程が良い近似で実現している. さらに, 引き伸ばした直後までに手や空気からの熱の流入は限定的でかなりの近似で断熱性が実現している. つまり, ゴムの断熱可逆準静的伸縮が近似的に体験できるのである³²⁸.

³²⁷Feynman は彼の熱力学の講義を *The Feynman Lectures on Physics* Vol. I. 第 44 講にあるゴムの話から始めている. Fig. 44-2 には輪ゴムエンジンが説明されている. 輪ゴム冷蔵庫というものもある: <https://www.youtube.com/watch?v=lfmrvxB154w&t=51s>.

³²⁸ゴムの緩和は素早く起こり引きのばし終わった時には終了しているが, 温度が外と同じになるゆっくりした現象はほとんど始まってもない状況, つまり Feynman の言う (→2.6) 平衡状態が近似的に実現しているのだ.

21.2 輪ゴムについての観察事実のまとめ

21.1 にある実験及び関連した簡単な実験で容易に観察できる事実は

- (1) 断熱可逆準静的伸長は引き伸ばされた部分の温度を上げる.
- (2) 断熱可逆準静的収縮は縮んだ部分の温度を下げる. これは (1) の逆の過程だから驚くことではないが, それでも印象的な事実ではある.
- (3) ゴムバンドに錘をぶら下げて, 温めると錘が持ち上がる.
- (4) ゴムバンドに錘をぶら下げて, 温めても長さが変わらないようにするには錘の重量を増やさなくてはならない.

ただし, (3, 4) の効果は大きくないので (1, 2) ほど容易に体験できるわけではない³²⁹が, 図 21.2 参照.

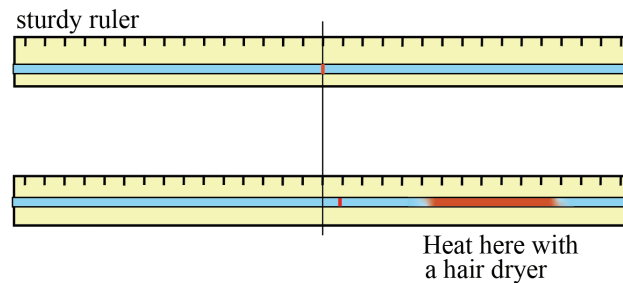


Figure 21.2: (3) を示す実験. 丈夫な物差しに張った輪ゴムに印をつけておいて一部分を加熱すると目印が加熱された方に少し動く.

忘れてはならない当然の事実は L を増加するには引っ張る力 F を課して仕事をしなくてはいけないということである.

21.3 ゴムバンドの熱力学

いかなる系についても, その熱力学を展開するためには, その熱力学空間, つまり熱力学座標を設定しなくてはならない. ゴムの状態の表現にその内部エネルギー E と長さ L は必要だろう. ゴムは引き延ばされると細く薄くなるが体積はほぼ一定に保たれることが知られているので, 幅などは L と独立な変数ではない. そこで仕事座標として長さ L だけをとる. これを変化させるときの仕事形式 (\rightarrow 3.10) は, 力 F \times 変位だろうから $\omega = FdL$ である. そこで輪ゴムの熱力学空間は E と L で張られ

³²⁹Shixian Zhang, Quanling Yang & Qing Wang, Solid-state cooling by elastocaloric polymer with uniform chain-lengths Nature Commun. **13**, 9 (2022) によれば, 断熱温度変化 -15.3 K および等温エントロピー変化 145 J kg⁻¹K⁻¹ が poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) で室温で得られるという.

ていて、Gibbs の関係 11.8 は

$$dE = TdS + FdL \quad (21.1)$$

である。

21.2 の事実 (1)-(4) は次のように表現される:

$$(1, 2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S > 0. \quad (21.2)$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F < 0. \quad (21.3)$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L > 0. \quad (21.4)$$

可逆準静的な断熱変化ではエントロピーが一定であるので、(21.2) の条件 $S = \text{const}$ が断熱条件を表している。

21.4 輪ゴムの実験事実の相互関係

21.2 の実験事実 (1)-(4) は独立な事実なのだろうか。これらの偏微分係数の相互関係を調べる最もよい方法は、まずこれらの偏微分係数をヤコビアンで表現すること (→20.7) から始まる。

$$(1, 2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} > 0. \quad (21.5)$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} < 0. \quad (21.6)$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} > 0. \quad (21.7)$$

しばしば、エントロピー S は実践的には厄介者である。これを除く方法は Maxwell の関係 (→20.10)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} = 1 \quad (21.8)$$

か比熱を使うことだ。まず連鎖律 (20.38) と Maxwell の関係を使おう:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)}. \quad (21.9)$$

S はまだ残っているが、その温度依存性は比熱に関係づけられ、比熱の測定は容易である (→14.6):

$$\frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} \frac{\partial(L, T)}{\partial(L, S)} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \frac{T}{C_L}. \quad (21.10)$$

ここで C_L は長さを一定に保ったときの輪ゴムの熱容量である。こうして

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \frac{T}{C_L} \quad (21.11)$$

が示された。 $C_L > 0$ であり、左辺が正であることは容易に観察 (実験事実 (1)) できたのでこの関係は (4) を意味する。

(3) と (4) の関係を見るには、まず何も考えずに一つの関係を取り上げて (ここでは (3)) そのヤコビアン表現の上下を分離した式を眺めて考える:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)}, \quad (21.12)$$

(4) には (T, L) の因子があるからこれを入れよう。20.12 の (i) 符号についてのルールも使って:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(T, F)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T \quad (21.13)$$

力を増やすと長さは伸びるはずであるから右辺の二番目の偏微分は正である (これは後出の Le Chatelier の原理の例である →22.8)。したがって、(4) から (3) の関係が出る。つまり (1) を知っていれば残りは熱力学が教えてくれる。

この項目では $C_L > 0$ であること、 $(\partial F/\partial L)_T > 0$ を当然だとした。もしこれらの符号が逆だったら恐ろしいことが起こる。例えば熱容量が負なら、熱を入れれば入れるほど温度が下がってさらに熱を吸収しやすくなるから熱のブラックホールのようなことが起こる。つまり、これらの符号は世界の安定性からくる根本的な制限で決まっている。次講で一般的に取り扱う。

21.5 エントロピーはどう変わるか

温度一定条件下で引き伸ばすと輪ゴムのエントロピーはどう変わるだろうか？つまり、次の偏微分の符号は何だろうか？ われわれの実験結果によると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(L, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(F, L)} \frac{\partial(F, L)}{\partial(L, T)} = - \frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L < 0. \quad (21.14)$$

つまり、温度が一定である限り、引っ張るほどエントロピーは減少する。

エントロピーというものは断熱的に減らすのが楽ではないものであったから (→12.3), すぐ上で示した不等号から、輪ゴムが引っ張られることに逆らうのはエントロピーが減少するためであることがわかる。このような弾性をエントロピー弾性 *entropic elasticity* といい、温度を上げると「力が強くなる」(下げると「力が弱くなる」) という実験事実 (4) はその特徴である³³⁰。

エントロピーは 17.16 で見たところによると、系の状態をマクロな見方よりも立ち入った見方をするときに必要な知識の量と関係していた。この見方によると (21.14) は、輪ゴムを作っているポリマーの状態を指定するのが引っ張るほど簡単になる、ということの意味する。その極端なイメージは図 21.3 である。つまり、引っ張ると動く範囲が狭まるし、くねり方も制限される。

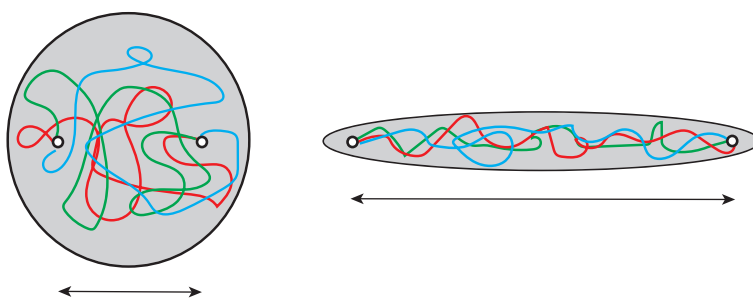


Figure 21.3: 引き延ばされると鎖の動ける範囲が少なくなる。3色違うコンフォメーションが描いてあり、大体の動ける範囲が灰色の領域。

では、輪ゴムの長さを一定にしておいて張力を増加できるとすると輪ゴムのエントロピーはどうなるか? 直感的イメージ (図 21.3) に基づくならば、どうにかしてエントロピーを増加させない限り張力は増えない (あるいはバネ定数が大きくなれない)。これを示せるだろうか? つまり、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L > 0? \quad (21.15)$$

やることはいつもの通りである:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L = \frac{\partial(S, L)}{\partial(F, L)} = \frac{\partial(S, L)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(F, L)} = \frac{C_L}{T} \left/ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \right. > 0 \quad (21.16)$$

³³⁰《 エネルギー弾性 》 エントロピー弾性に対する概念はエネルギー弾性 *energetic elasticity* である。これは L を大きくする (引っ張る) とエネルギーが増加することによる、普通の金属のバネに見られるような弾性である。温度一定の条件下で E が L に依存する必要がある。理想ゴムバンド 21.6 はその対極にある。

不等号は、21.3の実験事実(4)による。

21.6 理想ゴムバンド

ここまで内部エネルギーは顔を出さなかった。実際のゴムバンドは温度をあまりに低くすると脆くなったり、逆にあまりの高温では溶けたりするから、もちろん内部エネルギーは重要なはずである。しかし、通常の温度範囲では、内部エネルギーは L にあまりよらない。これは理想気体の内部エネルギーが体積(仕事座標)によらないということと軌を一にしている。そこでそのような E が L によらないゴムバンドを理想ゴムバンド *ideal rubber band*. という。理想気体のエントロピー(つまり、基本方程式(11.28))が E による部分と V による部分の和で書けたように、理想ゴムバンドのエントロピーも E による部分と L による部分の和で書かれる:

$$S(E, L) = S_e(E) + S_c(L). \quad (21.17)$$

ここで S_e がエネルギー部分でありそれはゴムバンドの長さに依存しない、 S_c はゴムバンドの変形に依存する部分である。温度 T は S_e の微分で決まっている。断熱伸長すると、 S_c は小さくなる。しかし、全エントロピーは一定なので、 $S_e(E)$ が大きくなる。仕事をしたのだから当然だ。それで、温度が上がる。

21.7 断熱冷却の原理

強く引っ張られたまま室温と平衡の温度に達したゴムを急に緩めると(=断熱緩和)どうなるか? 輪ゴムは冷たくなる。これは経験済みである(21.1の(2)):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0 \quad (21.18)$$

なのだから S 一定の下で L を小さくすると、 T は減少しなくてはならない。これが断熱冷却の原理である(図21.4参照)。

残念ながら輪ゴムを使って系の温度を十分低くするわけにはいかない、というのも低温では(21.17)が成り立たなくなってしまう、ゴムはもろくなってしまうからである。実際の低温物理の実験では希薄常磁性体が使われる(→21.8)。

21.8 希薄常磁性体あるいは理想磁性体; 断熱消磁冷却

磁性体の熱力学空間は内部エネルギーと磁化 M で張られる。そこで(→B.2) Gibbs

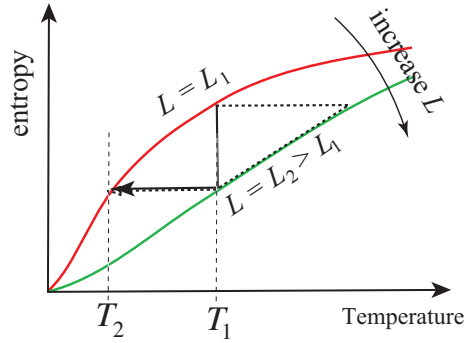


Figure 21.4: はじめ系の温度は T_1 である. 温度一定の下で L を増加させる: $L_1 \rightarrow L_2$. これで系のエントロピーが減少する. 次に断熱可逆的に L をもとの長さに戻す. エントロピーは保たれるので, 温度は T_2 まで減少する. 点線の過程ははじめに急にゴムを引っ張ったときに起こったことである.

の関係式は

$$dE = TdS + BdM \quad (21.19)$$

となる. ここで理想常磁性体では理想気体や理想ゴムバンドと同じ次のような基本方程式が成り立つとする:

$$S = S_e(E) + S_c(M). \quad (21.20)$$

外部から磁場 B (磁場のある成分, 例えば z -成分) をかけると磁気モーメントが磁場の方向を向くようになる(そろう)ので, これはゴムバンドに力をかけて引っ張ることと極めて良いアナロジーが成立する³³¹. つまり,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S > 0 \quad (21.21)$$

が成立する. そこで, B を断熱的に減らす(断熱消磁)と温度が下がる. 原理は図 21.4 で L を B に置き換えるだけでわかる.

³³¹Y. Oono, *Perspective on Statistical Thermodynamics* (Cambridge UP, 2017), p290-1: 24.2 高分子鎖は手を繋いで踊り回っている子どもたちのようなものだ.

22 凸性による熱力学の不等式

ここでは化学反応の有無に関わらない系の「平衡状態の安定性」を議論する。化学反応そのものの安定性については第 25 講で扱う。「平衡状態の安定性」というが、実はこれは平衡状態の集合上で内部エネルギーが凸関数であることの結果であって単純系 (→2.10) ならいわゆる安定性を満たさない平衡状態は存在しない。平衡状態があるということ自体が系の安定性を意味していると考えべきだろう。

22.1 熱力学的安定解析についての一般的な注意

一般的に安定解析という場合は元の状態に摂動を加えて、その状態が元に戻るかどうかを調べるのだが、この場合初めの状態は平衡状態であり、最後に到達する状態も、熱力学が相手にするのだから、平衡状態である。さらに、系の熱力学座標に変更を加えれば必ず別の平衡状態に変化するから摂動の効果が消えることは一般にない。結局、意味のある自明でない場合は熱力学座標の総和が変わらないような他の(複合系の)平衡状態へと変位するような摂動のみを考えることになる。つまり、熱力学的な変分 (→12.6) を考えることになる。したがって、単純系なら平衡状態が安定であることは自明である。そこで興味のある中心は、それから得られる有用な結果である、たとえば内部エネルギーの凸性 (→13.9) が系の性質にいかなる制約を課しているかを具体的に調べることになる。

複合系についてはその内的拘束条件を緩めたときに何が起こるかはエントロピー増大とか自由エネルギー減少などの変分原理の話 (→12.3, 13.10, 18.4, 19.7) になるのでほとんど再論しない。

22.2 孤立した系の平衡状態についての熱力学的変分不等式³³²

孤立系について³³³、それが単純系ならば、 $-S$ の凸性から熱力学的摂動による変化分は (→12.6)

$$\Delta S \leq 0 \quad (22.1)$$

を満足する。複合系の場合は、その内部の拘束条件に抵触しない限り結果は上と同

³³²これは本質的に 12.4 の繰り返しである。

³³³実際には、孤立してなくても、摂動後の熱力学座標の総和がはじめと同じであればいい。

様である。しかし、内的拘束条件を摂動が変えてしまう場合には

$$\Delta S > 0 \quad (22.2)$$

が生じる場合もありうる。この時は、内部拘束条件を緩めると平衡状態が自発的に変化するということを意味する。ゆえに、(22.2)は平衡状態の内的拘束条件を緩和した際の発展条件 *evolution criterion* と呼ばれる。

従来、(22.1)は平衡状態の安定条件と言われてきたが、単純系の場合は凸関数 $-S$ についての単なる Jensen の不等式 (→13.3) に過ぎない。したがって、単純系、あるいは内部拘束条件を変更しない場合 (22.2) は絶対に生じない。

22.3 孤立していない系の平衡状態についての熱力学的変分不等式

孤立していない系への熱力学的摂動の効果を調べるには、系 S をより大きな孤立した系の中に埋め込むといういつもの手を使う (図 22.1)。系 S と相互作用しその外側にある系は「浴」 *reservoir* と言われる³³⁴。こうすると、系と浴を合わせた系を全体として孤立した系と考えて (22.1) から

$$\Delta S + \Delta S_{\text{res}} \leq 0 \quad (22.3)$$

が得られる。ここで Δ は系と浴の区別は保って、しかし、その間での熱力学座標の交換を許容するような摂動に対する変分結果を示す。22.2 の後に書いてあるように、これも全体の $(-)$ エントロピーの凸関数性による。

浴においては、熱力学座標の共役量の値は摂動前の系そのものの共役量の値と一致するように選ぶ。そして、系と浴の間で示量量は自由に交換できるとする。系が示量量 $\Delta E, \Delta V, \Delta X, \Delta N, \text{etc.}$, を浴から得たとしよう³³⁵。

‘浴’についてはすべての示強量が一定なので

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \sum \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N \quad (22.4)$$

と書くことができる。ここで X や N はいろいろな (V 以外の) 仕事座標や物質座標を表すものとする。ケモスタットは各物質について別々に用意されているものとする

³³⁴ 「浴」と言われる巨大な系 (理論的には無限に大きな系) を扱うのは胡散臭いと思う人は、系の増大列をとって極限を考えることになる。そうでなければ、操作座標の共役量を一定に保ちうる特別な系を用意することとなる (たとえば, 8.8 参照)。

³³⁵ ここではどの座標も交換可能としているが、その一部だけに交換を制限しても構わない。その場合は以下に出てくる式、特に (22.5) から交換されない示量量を除けばよい。

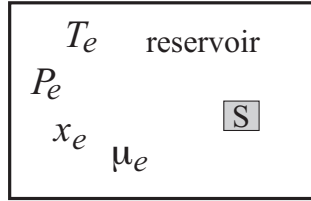


Figure 22.1: 系 S は巨大な孤立系の一部であり (全体が巨大なので) 示強変数 T_e , P_e などは一定に保たれていると考えてよい. これらの共役変数 (S , V , など) は系と残りの部分との間で自由にやりとりできるとする.

る. そこで, 全体として孤立している全系のエントロピー変化は, $\Delta S + \Delta S_{\text{res}}$ だから, (22.4) から不等式 (22.3) は

$$\Delta S - \frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \sum \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N \leq 0 \quad (22.5)$$

を意味する. これがエントロピーの凹関数性の結果である.

注意 (22.5) において, ΔN は系と浴のやり取りそのもであって, 系内で反応が生じるか否かとはまったく無関係である. 化学反応が系で生じる場合には, 化学組成変数で系に生じる変化を書くと (4.8) 参照) $\Delta \tilde{N} \neq \Delta N$ になる. しかし, ΔE , ΔX などがゼロではないから $\mu_e \cdot \Delta \tilde{N} = \mu_e \cdot \Delta N$ が成り立つ保証はない,

22.4 小さな熱力学変分に対応した不等式

変分 Δ の '浴' での熱力学的変分 δ が小さいなら

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{1}{T_e} \delta E - \frac{P_e}{T_e} \delta V + \frac{x_e}{T_e} \delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \delta N \quad (22.6)$$

と書いて, 系については ΔS を δ のついた状態局所的な³³⁶変化量で展開できるだろう:

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S + \dots \quad (22.7)$$

一次の項は, 微係数は平衡状態で計算するのだから,

$$\delta S = \frac{1}{T_e} \delta E + \frac{P_e}{T_e} \delta V - \frac{x_e}{T_e} \delta X - \sum \frac{\mu_e}{T_e} \delta N. \quad (22.8)$$

この式および (22.6) から小さな熱力学的変分を平衡状態に適用すれば (22.3) は, 環境条件によることなく, 小さな変分について常に

$$\delta^2 S \leq 0 \quad (22.9)$$

³³⁶系は実際の空間を占めているし, その状態は熱力学空間内にあるので, 「局所的」というとき, どちらの空間について局所的か区別する必要がある. ここまで, 実際の空間について局所的ということは議論してきてない. ここでは, 局所的とは熱力学空間での近傍を意味する.

となることがわかる。これは平衡状態の普遍的局所安定条件（状態局所的な安定条件）と言われるが、エントロピーの凹関数性（→13.5）から、特に「浴」など使うことなしに、直ちに得られることに注意³³⁷。

22.5 小さな熱力学変分に対応した不等式：内部エネルギーの場合
(22.5) は

$$\Delta E - T_e \Delta S + P_e \Delta V - x_e \Delta X - \mu_e \Delta N > 0. \quad (22.10)$$

と書き直すことができる。ここで ΔS の場合 22.4 とまったく同様に ΔE を Taylor 展開して上と同じ論理を使うと、(22.9) と等価な

$$\delta^2 E \geq 0 \quad (22.11)$$

が得られる。これも E の凸関数性（→13.10）から直ちに得られることに注意³³⁸。

22.6 E のヘシアンが与える正值二次形式
 E の変数 S, X, N のすべてを $Y = \{Y_i\}$ とまとめて書くことにすると、(22.11) は δY_i についての次の正值二次形式を意味する：

$$\delta^2 E = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_i \delta Y_j \geq 0. \quad (22.12)$$

具体的に例示すると

$$(\delta S, \delta V, \delta N) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} \geq 0. \quad (22.13)$$

22.7 正值二次形式の必要十分条件が与える凸性の条件
 $A = \text{matr}(A_{ij})$ を $n \times n$ の対称正方行列とするとき、二次形式

$$\sum A_{ij} x_i x_j \quad (22.14)$$

³³⁷ただし、加法的でない仕事座標のある場合は、それについての変分についてはこういうことは言えない。

³³⁸ただし、加法的でない仕事座標のある場合は、それについての変分についてはこういうことは言えない。

が正確定である必要十分条件は、そのすべての主小行列 $\text{matr}(A_{kl})$ (k と l は部分集合 $U \subset \{1, 2, \dots, n\}$ から同じ順序にとる) の行列式 (主小行列式) が

$$\det(A_{kl}) \geq 0. \quad (22.15)$$

22.8 Le Chatelier の原理

E のヘシアン行列が非負確定であることから 22.7 でみたように、特に、対角要素はすべて非負:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Y_i^2} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.16)$$

つまり、 Y_i の共役示強量を y_i などとして

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.17)$$

これを Le Chatelier の原理 *Le Chatelier's principle* という。

もちろん逆行列式の符号も同じなので

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.18)$$

ではあるが、これは $(\partial Y_i / \partial y_i)_{y_i^c} \geq 0$ という式ではないことに注意。つまり、たとえば $C_V > 0$ は (22.18) から得られるが $C_P > 0$ を示したわけではない³³⁹。

22.9 より一般の Le Chatelier の原理

熱容量はその条件によらずに非負であると考えられるが、それは Z を (S, T) 以外の共役対ごとに変数を勝手に一つ選んで作った変数集合を Z とするとき、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_Z \geq 0 \quad (22.19)$$

ということであろう。実際に、この不等式を計算で証明することができるが、もっと頭のいいやり方は $\delta^2 E > 0$ に戻って考えることだ。これは (微分形式を思いだそう → 9.11(iii))

$$\delta^2 E = \delta T \delta S - \delta P \delta V + \delta x \delta X + \sum \delta \mu \delta N > 0 \quad (22.20)$$

³³⁹(22.18) から $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T > 0$ であるが、 $(\partial S / \partial T)_P$ の符号について、ここまでの議論では、直接的には何も言ってない。

であるから，独立変数を取り換えることは， $\delta x \delta X$ の各ペアから δx か δX かどちらかを選んでいくことになるので，(22.19) は自明だ．たとえば同様のことは，他の Le Chatelier の原理に関連した不等式すべてに通じる．

Le Chatelier の原理は平衡に近い世界，つまりわれわれが日常生きている世界が安定であることの表れである．もし Le Chatelier の原理に出てくる不等号が逆向きであれば何が起こるか想像してみるといい．

22.10 Le Chatelier-Braun の原理

Mayer の関係から理想気体については $C_P > C_V$ であるが，下で見るように，この関係は普遍的な不等式:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y \quad (22.21)$$

の一例である．これは次のように示すことができる．まず

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, Y)} \frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)} \quad (22.22)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \quad (22.23)$$

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y. \quad (22.24)$$

(22.24) から

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} \frac{\partial(y, Y)}{\partial(x, Y)} \frac{\partial(x, Y)}{\partial(y, x)} = - \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \quad (22.25)$$

なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y^2. \quad (22.26)$$

右辺第二項は非負なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y. \quad (22.27)$$

たとえば $X = S$ ならば

$$C_P \geq C_V. \quad (22.28)$$

あるいは $X = V$ ならば $x = -P$ なので、圧縮率について

$$\kappa_T \geq \kappa_S. \quad (22.29)$$

では、Le Chatelier-Braun の原理が成り立たないとするとどういふ不都合が起こるか？ (22.26) からわかるように条件に関する共役ペア (今の場合、 y と Y についての Le Chatelier の原理が破れることにはなる。つまり、Le Chatelier-Braun の原理が Le Chatelier の原理を超える本質的に別の制限を与えているのではないことがわかる。

22.11 相変化のある場合の変数変化についての凸解析的制限

相変化があると E は二階微分可能とは限らない。したがって、(22.17) は使えない。Le Chatelier の原理が E の凸性の直接的帰結であったことを思い起こそう。十分な微分可能性がなくても、凸性は相変化の近くでの変数の変化に強い制限を課する。たとえば、低温相と高温相を比べると、後者はより大きなエントロピーを持つ。このような関係は勾配不等式 (D.21) から出る; (x, X) を共役対としよう。他の変数は固定するとすれば、

$$\Delta x \Delta X \geq 0. \quad (22.30)$$

これから、たとえば、

$$\Delta T \Delta S \geq 0 \quad (22.31)$$

という上に記した期待を支持する不等式が出てくる。次のような自然な不等式も得られる:

$$\Delta P \Delta V \leq 0. \quad (22.32)$$

具体例は 23.6 で見ることにする。

23 相平衡と相変化

23.1 相と相図: 概説

いろいろ異なった条件下 (たとえば異なった (T, P)) で系が定性的に異なった様子を示すことがある. 大雑把に言って, こういうことが起こったときわれわれは系は異なった相 phase にある, という (より詳しくは →23.2). 液体の水や氷や蒸気は水の異なった相だ. 「定性的に異なった様子」とは例えば, 塊の一端を押すと他端が同じだけ動く (長距離秩序の存在) とか, 圧しても目に見えて縮まない (コヒーレンス), というようなことである (次の表参照).

	長距離秩序	コヒーレンス
固相	あり	あり
液相	なし	あり
気相	なし	なし

ある物質を理解するということはそのさまざまな相とその特徴を知ることから始まる. そこで熱力学空間の各点で (あるいは少なくともある熱力学パラメタ, たとえば T や P など) で張られた空間の各点で) その物質がどんな相にあるか, まず地図のようなものを作りたい. この「地図」にあたるものを相図 (phase diagram) とよぶ (たとえば, 図 23.1).

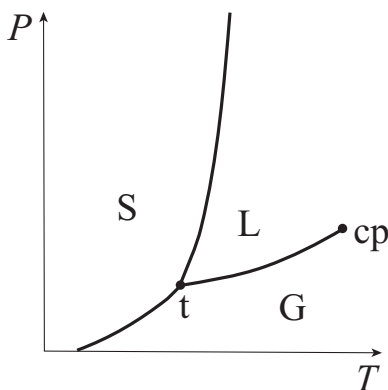


Figure 23.1: 普通の流体の代表的な相図

図 23.1 普通の流体の代表的な相図. S: 固相; L: 液相; G: 気相; t: 三重点; cp: 臨界点. 曲線は相境界を表しそこで相転移が生じる. L と G の境界は cp で終わっているから, この相図においては, ‘流体相’ は大域的に定義できても, 液相や気相を大域的に定義することはできない.

23.2 相とは何か

精密に‘相’を定義するのはそう簡単でない。相境界の近くでは異なった相を明確に区別できるだろうが、‘ある相が占めている領域’は、図 23.1 の気相や液相を見て分かるように、はっきりするとは限らない。さらに、目の前の相図では、しっかりと境界があるかもしれないが、それはより高次元の相図の切り口かもしれず、別の座標方向(つまり余次元方向)では境界がなくなるかも知れない。そこで、ここでは‘相’という用語を精密に使うときは、考えている相図の上で‘局所的に’次のようにのみ使う: 考えている相図のある部分で「相変化を通してしか互いに移り変わらない相は異なった相である。」

23.3 相変化とは何か

ある系が与えられたときその任意の平衡状態はその系の熱力学座標(内部エネルギー E と(一般的には物質座標を含めた一般)仕事座標=操作座標 \mathbf{Y})で張られた熱力学空間の一点で(一義的に)表現される(→5.1)。熱力学座標は熱力学を建設するとききわめて重要な変数だった(→5.2)。いくつかの相が共存する場合でも系の平衡状態は一点に対応するという意味でも熱力学空間は最も基本的な熱力学状態の表現法である。

このことを見て取るために普通の流体の相図を熱力学空間に描こう(図 23.2)。

図 23.2 熱力学空間で見た 3 相の相図(の概念図)。

白丸は臨界点(右左ともに)、黒い四角(左)および濃い灰色の三角形(右)は三重点(の状態)を示す。薄い灰色の領域は二相共存域である。この図の主目的は、普通の相図(左)の相共存線と三重点が熱力学空間では面に「展開されて」熱力学空間の点ごとにどの相がどのくらいの割合で存在するかまで知ることができるようになることを説明することである。

例を固体気体共存領域 $S + G$ にとろう。固相の境界上の黒点‘s’はある特定の (E, V) 座標を持った純固相に相当し、気相の境界上の黒点‘g’はその固相と共存するある特定気相の (E, V) 座標を表している(図には別の固体気体共存関係を表す点 s' と g' も記入されている)。この 2 点を結ぶ線分上の点(白の四角)はこの特定の二つの相の比率を表している。この白い四角の位置が図に見るように線分比で $\alpha : (1 - \alpha)$ のところにあるならば、この状態では固相‘s’と気相‘g’の比率は $(1 - \alpha) : \alpha$ である: これを槌子の規則 *lever rule* という。同様な線分は気液でも固液共存状態にも書くことができる。これからわかるように相共存状態は線織面(ruled surface)である。

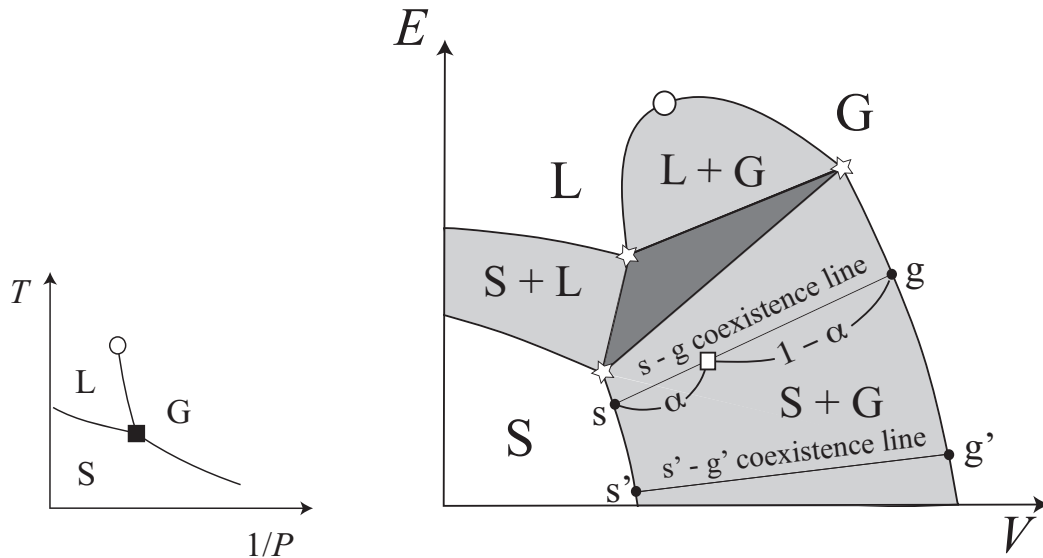


Figure 23.2: 熱力学空間に書き込まれた相図. 白丸は臨界点を示し, 黒い四角と黒い三角形は三重点を表している. 灰色の部分は二相共存状態である. あまり正確な図でもないが, 言いたいことは, 普通よく見る相図 (左) にある共存線や三重点が熱力学空間では (たとえば気液共存と言っても気相と液相のいろいろ異なった量の比が可能なることに対応して) 面に展開されることである. より詳しい説明については本文参照.

三相共存を表す濃い灰色三角の中の点は, 白い星印の点に基づいた重心座標 barycentric coordinates で表すことで, 白い星印の点に相当する純粋相の混合物として一義的に理解することができる.

この2次元相図で面, あるいは地図で言えば領域, に当たるところでは熱力学量, 特に内部エネルギーは V と S の関数として少なくとも二階微分可能である. この滑らかさが領域の境界では低下する. もちろん E が微分可能性を失うことはない (それはいつでも連続強微分可能である →13.9) が導関数は微分可能でなくなる. 定性的変化が起こるためには熱力学関数 E の滑らかさに変化がなくてはいけないことに注意.

そこで, 相変化の数学的に明快な特徴づけは次のようになる: 相変化とは S と操作座標 \mathbf{Y} の関数として E が滑らかさを低下させることである³⁴⁰.

いずれにせよ, 相変化は定義された. これに伴って, 「相」の概念 23.2 も相図の中で少なくとも局所的に明確である.

³⁴⁰熱力学座標の関数として完全な熱力学関数 (→18.12) がバルク相におけるよりも微分可能性の程度を低下させることと言ってよい. 統計力学ではある完全な熱力学関数が正則性を失うことが相変化である. しかし, 実験的に「正則性」を確認することは不可能だろう.

23.4 一次相変化, 二次相変化

相転移は普通二種類に大別される: 一次相転移とその他の連続相転移あるいは二次相転移である. 一次相転移においては少なくとも一つの熱力学的密度 (\rightarrow 5.5) が共役な熱力学的場 (\rightarrow 5.5) の関数として不連続的に変化するのに対して, 二次相転移においては熱力学密度に跳びはない. 気液相転移は普通一次相転移であるが臨界圧力のもとでは二次相転移になる.

相転移は, 多くの興味深い場合に, より秩序だった相とそうでない相との間で生じる; 低エントロピー相と高エネルギー (高エンタルピー) 相の間で生じるといってもいい. タンパク質の折りたたみは高いエネルギーのランダムコイル状態とエントロピーの小さな折りたたまれた状態の間で起こる (もちろん自由エネルギーは等しい).

一次相変化は, 秩序相の安定性が「カタストロフィクに」失われると生じる. いかえると, 少しの秩序の低下がさらなる秩序の低下を助長するとき, 一次相転移が生じる. そのため, 安定性は低下しているがそれでも安定な平衡状態にあるような秩序状態が観察できない.

これと対照的に, 二次相転移の場合は秩序相の秩序の低下がさらなる低下を助長することがないので, 安定性が低下した秩序状態が安定な平衡状態として観察できる. 安定性が小さくなった平衡状態は直感的にはバネが弱くなった振動子のように考えていい. ゆらぎは二次相転移点の近くではたいへん大きくなる; ゆらぎが大きくなっても秩序相は持ちこたえる. ある種の秩序の存在とその消失が相変化の徴だから, 二次相転移が理論的にたいへん興味深くなる.

23.5 相共存: 二相の場合

系は熱力学座標 (E, X) で記述でき相 I と相 II は E と X をやりとりできる条件下で共存しているとしよう (孤立した箱の中で). 二相が共存すればもちろんその間に界面を通して物質のやりとりもある. 19.8 の議論に従おう. $S = S_I + S_{II}$ を最大にしないてはいけない (\rightarrow 12.4). Gibbs の関係は

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{x}{T}dX - \frac{\mu}{T}dN \quad (23.1)$$

であるから, δ で仮想的変化 (実はゆらぎで実現されている変化)³⁴¹を意味するとすれば, 平衡条件は

$$\delta S = \frac{1}{T_I}\delta E_I - \frac{x_I}{T_I}\delta X_I - \frac{\mu_I}{T_I}\delta N_I + \frac{1}{T_{II}}\delta E_{II} - \frac{x_{II}}{T_{II}}\delta X_{II} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}}\delta N_{II} = 0. \quad (23.2)$$

³⁴¹相境界をまたいだ, 熱力学座標の交換を許した熱力学的変分である (\rightarrow 19.7).

ここで $\delta E_I + \delta E_{II} = 0$, $\delta X_I + \delta X_{II} = 0$, $\delta N_I + \delta N_{II} = 0$ だから (23.2) は

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) \delta E_I - \left(\frac{x_I}{T_I} - \frac{x_{II}}{T_{II}} \right) \delta X_I - \left(\frac{\mu_I}{T_I} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}} \right) \delta N_I \quad (23.3)$$

なので、一般に

$$T_I = T_{II}, \quad x_I = x_{II}, \quad \mu_I = \mu_{II} \quad (23.4)$$

が要求される。最も普通の場合には $X = V$, $x = -P$ であるから化学ポテンシャル一致の条件が

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P) \quad (23.5)$$

となって、 TP 相図上の相共存線を決定する³⁴²。

この関係は TP 一定条件下で Gibbs エネルギーを最小にする条件でも出すことができる。(23.5) から Clapeyron-Clausius の式が出た (\rightarrow 19.9)。

系の Gibbs エネルギーは

$$G = N_I \mu_I + N_{II} \mu_{II} \quad (23.6)$$

となるので、相が共存すれば G 一定のまま状態が変化する (N_I, N_{II} が変化する)。そのため TP 相共存曲線は図 23.2 に見たように面になる。

23.6 相変化による変化の方向

22.11 で E の凸関数性から、任意の共役変数対 (x, X) について、常に

$$\Delta x \Delta X \geq 0 \quad (23.7)$$

でなくてはならないことを見、すでに相変化でこれをどう使うか見たが、普通の入門書ではあまりはっきり書いてないからここで例を挙げてくりかえしておこう。

$\Delta P \Delta V \leq 0$, つまり、変化がゼロでない場合の

$$(P_{II} - P_I)(V_{II} - V_I) < 0. \quad (23.8)$$

は低圧相の方が一定物質量あたりの体積 (例えばモル体積) が大きいことを要求している。水の固化を例にとると、氷の方が液体の水より一気圧のもとでは体積が大き

³⁴²精密にいうと、熱力学座標は E, V および N であって、 T や P は熱力学座標ではない。そこで、 T, P および μ は E, V および N の関数である。よって、(23.5) を得るためには、 E_n, V_n および N_n ($n = I$ か II) を T および P で書いて、 $\mu(E, V, N)$ を T と P の関数にしなくてはならない。すぐ下にあるように、この関係 (23.5) は直接的に G の変分原理 (\rightarrow 19.7) を使って出すことができる。

い。つまり、一気圧近くでは高圧相は液相でなくてはならない。これは一定温度で圧力をかけることで氷を溶かすことができるというよく知られている事実と整合している。

$\Delta T \Delta S \geq 0$ は、もしも温度を上げて流体が固化するような現象があれば、固体の方が液体よりもエントロピーは大きくなってはならない、ということの意味している。実際そのようなことが ^3He で起こる (図 23.3 赤い矢印の相変化)。

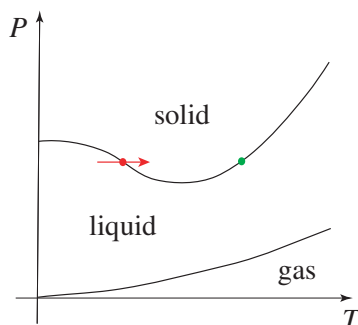


Figure 23.3: Pomeranchuk 効果

Fig. 23.3 Pomeranchuk 効果: 赤丸のところで温度を上げると液相は固化する。したがって、固相の方が液相よりも大きなエントロピーを持っていないからである。この場合固体がより大きなエントロピーを持つ理由は核スピンの秩序立っていないからである。スピンは反強磁性的秩序を 10^{-3} K 以下の低温で示す。緑丸のところでは普通通り固相の方が小さなエントロピーを持っている。

23.7 対称性が自滅した場合の熱力学的相

例えば磁性体が強磁性体になったとすると、その磁化はいろいろな方向をとりうる。理想的には、どの方向も同じエネルギーを持つ。したがって、これはエネルギーと関係ない色がついているような話と同じである (→5.1)。つまり、磁化ベクトル M の方向は熱力学を展開するには区別する必要のない巨視的観測量の例である。

もちろん、実際的には磁化の方向は重要である、完全に対称性が自滅していて容易軸のような余計な因子がない場合は、外部磁場をかければその方向がすべてを決定する (磁化が外場と平行になるとは限らないが)。そのようなわけで³⁴³異なった磁化の方向を区別する必要は、熱力学としては、ない。もちろん磁化ベクトルの異なった相が共存するかどうかは熱力学の知ったことではない。

³⁴³つまり、外磁場なしでは、磁化の方向は区別されず、外磁場があれば、特定の磁化を持った相以外は、自由エネルギーが違うので、互いに相平衡にない。

23.8 純粋物質の相平衡

ϕ 個の相が共存しているとする、 μ_x を相 x での化学ポテンシャルとするとき、次の $\phi - 1$ 個の等式が満足されなくてはならない:

$$\mu_{\text{I}}(T, P) = \mu_{\text{II}}(T, P) = \cdots = \mu_{\phi}(T, P). \quad (23.9)$$

各相の化学ポテンシャルは関数として互いに特別な関係にないものと仮定すると、これは $\phi - 1$ 個の独立な条件となる。これらを満たす T と P の解があるためには独立な条件は高々 2 つしかあり得ない。つまり、純物質では高々 3 つの相が共存できるだけだ、

三相が共存すればその状態の T と P は (相図の上で局所的には) 一義的に決まる。この点を三重点という (\rightarrow 23.3)。絶対温度は純水の三重点は $T = 273.16$ K である。2019 年以前にはこうなることをもって K の定義としていた³⁴⁴。

23.9 Gibbs の相律

純粋物質でなく、 c 種の独立と見なされる化学成分からなる系を考えよう (したがって、化学反応はないと想定されている³⁴⁵)。

ϕ 個の相が共存するとする。相平衡条件は

(1) T と P がすべての相で同一である。

(2) c 種ある各独立化学種の化学ポテンシャルが全相で共通である。各化学種は (23.9) に見たように、 $\phi - 1$ 個の等式を満たさなくてはならない ($j = 1, \dots, c$):

$$\mu_{\text{I}}^j(T, P, x_{\text{I}}^1, x_{\text{I}}^2, \dots, x_{\text{I}}^{c-1}) = \mu_{\text{II}}^j(T, P, x_{\text{II}}^1, x_{\text{II}}^2, \dots, x_{\text{II}}^{c-1}) = \cdots = \mu_{\phi}^j(T, P, x_{\phi}^1, x_{\phi}^2, \dots, x_{\phi}^{c-1}). \quad (23.10)$$

したがって、満たさなくてはならない等式の数、先と同様にこれらの化学ポテンシャルには関数として互いに特別な関係がないものと仮定すると、 $(\phi - 1) \times c$ である。

各相の組成を決めるには $c - 1$ 個のモル分率³⁴⁶ (x^1, x^2, \dots, x^{c-1}) がわかっている

³⁴⁴温度の単位 K は今では (2019 以降、あるいは 2018 も押し詰まった時期に開かれた the 26th General Conference on Weights and Measures 以降) Boltzmann 定数を $k_B = 1.380649 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹ と置くことで間接的に定義されることとなった。ここで、J·K⁻¹ = kg·m²·s⁻²·K⁻¹ においてキログラム、メートルと秒は Planck の定数、光の速さ、およびセシウム-133 の基底状態の超微細構造間の遷移の時定数によって決められている。

³⁴⁵化学反応があると独立な化学平衡関係ごとに一つの関係が化学成分量の間で成立するので c が 1 だけ減ることになる。つまり、独立な反応進行度 (\rightarrow 25.8) が r あれば $c \rightarrow c - r$ とここでの議論の中での置き換えが必要になる。この結果 (23.11) は $f = c - r + 2 - \phi$ になる。

³⁴⁶化学物質 i のモル分率 x_i は $x_i = \tilde{N}_i / \sum_{j=1}^c \tilde{N}_j$ のように定義される。この場合、化学反応は生

くてはならない。組成は各相ごとに異なっているから $\phi \times (c - 1)$ のモル分率 (各相を下付き添字で区別すると $x_x^1, x_x^2, \dots, x_x^{c-1}$ ($x = 1, \dots, \phi$) を決めなくてはならない。よって、状態を決めるには $2 + \phi(c - 1)$ 個の変数, T, P および x_x^j ($j = 1, \dots, c - 1, x = 1, \dots, \phi$) を決定しなくてはならない。よって、一般的な場合, 決められないで残る変数の数は $f = 2 + \phi(c - 1) - c(\phi - 1) = c + 2 - \phi$ になる。つまり, 共存条件の制限を受けてもまだ (T, P) が動ける相図の中の領域の次元 (共存状態の領域の次元) f が

$$f = c + 2 - \phi \quad (23.11)$$

ときまった。この f は熱力学的自由度 *thermodynamic freedom* と呼ばれ, この公式を Gibbs の相律 *Gibbs' phase rule* という。

純粋物質はすでに 23.8 で見たが, $c = 1$ なので $f = 3 - \phi$ となり, 二相が共存するときは $f = 1$ つまり共存状態は T, P 面上で一次元の形状, 共存の曲線, となり, 3 相共存では $f = 0$, つまり, 0 次元 (三重点) になることがわかる。

23.10 相共存についての注意

(1) 相律の導き方からわかるように, ごく一般的に関数の間に「偶発的な」関係がないことを前提にした議論で共存は議論されている。したがって, 相律が成立しないような混合物, f が相律 (23.11) よりも大きくなる系を作る事は可能である³⁴⁷。

(2) 相律は化学ポテンシャルについての等式を満たす解がありうるかについて答えているが, 解があるとき, いくつあるかについては何も答えない, 例えば二つの曲線が平面内にあるとき, 交差点はいくつあるか, というような問題は交差するかどうかで答えられても手に負える問題ではなく, 相律を導いたような大雑把な議論ではわからない。したがって, 純物質の三重点が幾つあるかは相律を得た論法で答えられる問題ではない。そこで, 二つの三重点がどんどん接近して合体することもありえて, (1) と整合的な話となる。

(3) では, 相律が共存を予言する場合, 実際に相は共存するか? 熱力学的に区別できる相については共存すると考えられる。しかし, 対称性の自滅した場合には熱力

じないとしているので, 今の系では $N = \tilde{N}$ であり, x_i を物質座標で $x_i = N_i / \sum_{j=1}^c N_j$ と定義してもいい。

³⁴⁷というのは, 化学ポテンシャル間に関数関係があれば, 実際の制限条件が減るのだから, 先の論法では, どんなに頑張っても熱力学的自由度が f より減らせないということだ。つまり, 一般的には相律は $f \geq c + 2 - \phi$ なのである。実際, 4 重点を持つ純粋物質の例は K. Akahane, J. Russo and H. Tanaka, A possible four-phase coexistence in a single-component system, *Nature Commun.* **7** 12599 (2017)。

学が区別しない無数の異なった相が可能になる。それが共存するかどうかは、例えば相境界の安定性に依存し、どうなるかは熱力学の知ったことではない。いくつ共存するかも熱力学が知ったことではない。

(4) では、現実に分離して共存している相は平衡相であり、相共存は熱平衡にあるか？これは単純な問題ではない。たとえば、無数に例がある細胞内での液液相分離やそれによる膜のない細胞内器官は本当の相分離である必要もない。あるいは、タンパク質の折り畳まれた状態はランダムな状態とは異なる別の相と考えるべきでありその間の相変化は一次相転移的である³⁴⁸が、本当の平衡状態でない場合どころか、生物学的に意味のある状態は平衡状態でなく、本当の平衡状態は滅多に到達できない、あるいは到達すれば困るといようなこともめずらしくないはずだ。プリオンが生じるような場合にはむしろ平衡状態は有害でありうるので、積極的にシャペロンで除かれる必要さえある。

23.11 相変化のある時の Legendre-Fenchel 変換

18.11 では Helmholtz エネルギーが内部エネルギーの Legendre-Fenchel 変換

$$-A(T) = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] = \sup_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] \quad (23.12)$$

で得られること、つまり

$$-A = E^* \quad (23.13)$$

であることを見た。これから逆変換も可能で、 E の凸性から

$$(-A)^* = E^{**} = E \quad (23.14)$$

である。こうして、Helmholtz エネルギー A から完全な熱力学関数 (→18.12) である E が復元される。

しかし、温度 T は「まともな」熱力学座標ではなかったのではないか (→18.12)。それでも内部エネルギーが持っている完全な熱力学についての情報が失われている

³⁴⁸郷氏によって最初に明確に認識された事実である。速度論的考察では funnel がどうのこうのという議論があるが、配座空間の高次元性を正面から捉えない間違った見方である。高次元性は低次元での funnel をも、極端に言えば、ゴルフコースのグリーンとホールのようなものに変える。これは高次元球の体積がほとんどその「皮」の部分にあることから明らか、(例えば Perspectives の Q17.4 High dimensional volume is near its skin (p208) を見よ。100 次元でも半径の 5% の厚さの皮が 99.4% の体積を占める。1000 次元だと皮以外は 5×10^{-21} % の体積を占めるに過ぎない。つまり、一次元の切り口がたとえロート状に見えても本来の高次元空間では似ても似つかない。)

いのか？これは真っ当な質問であるが，その答えは，関数としての E は完全に復元されるが， S の値は復元できない，ということである．つまり，失われる情報はあるのだ．

もとの状態のエントロピーが S であり温度が T であったとしよう．このとき，ある T に対して異なった S が対応する場合は熱力学的相図 23.2 に見た通りだ． $E \rightarrow -A$ の変換では同じ温度のすべての状態が一点に写像されてしまうので，当然ながら元のエントロピーの値はわからなくなる．それでも，ある温度で対応するエントロピーの範囲は完全に復元される³⁴⁹ので，関数としての E は完全に復元される (図 23.4 参照)．

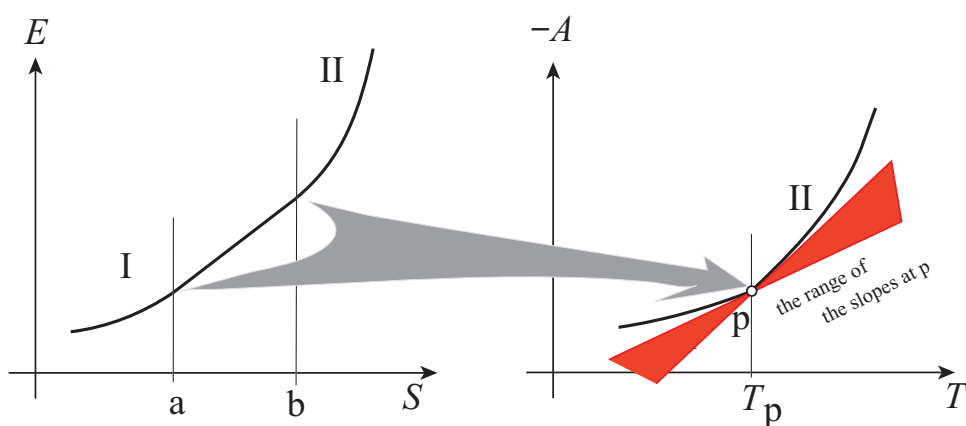


Figure 23.4: ab の間でエントロピーは変化するが温度は一定であるとするとき， E のグラフは ab 間では一定の傾きを持つてのっぺりとしてしまう．この部分は Legendre-Fenchel 変換ではその傾きに対応した温度の一点に変換される (そして A が微分不可能になる)．しかし， p で $-A$ に接する直線群の傾きの範囲 (つまりエントロピーの範囲; 赤い扇形，これは劣微分の図示になっている →D.3) は A のグラフからも失われていないので復元できる．もちろん元の点が「矢印」の根元のどこから来たかはわからなくなる．これが T が熱力学座標として採用できない理由である．

³⁴⁹凸解析的には， A の T による劣微分 *subdifferential* (→D.3) として決まる．

24 熱力学の第三法則

24.1 第三法則の起源

十九世紀の終わりから二十世紀にかけての化学物理/化学の重要な問題は反応による Gibbs エネルギーの変化 ΔG (化学反応の親和力 affinity $-\Delta G$) を測定可能な反応熱 ΔH から決定することだった。「親和力の熱理論」は、‘Thomsen-Berthelot の原理’³⁵⁰なるものを、 $\Delta G = \Delta H$ を意味すると解釈して問題はなくなるとした。

Helmholtz (1882) は、こんなことが成り立てば吸熱反応は自発的には生じないことになるのではないか、と言って Gibbs-Helmholtz の式 (19.7) を導き、

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (24.1)$$

を示した。(19.7) を $\Delta H/T^2 = -(\partial(\Delta G/T)/\partial T)_P$ と変形して積分すると

$$\Delta G = -T \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.2)$$

が得られるが、Nernst³⁵¹によれば、当時の化学熱力学の中心的困難は反応熱 ΔH から $\Delta G(T_0)/T_0$ を決定するすべがないことだった。

24.2 Nernst の提案

Nernst は、一般には ΔG と ΔH は等しくないが、十分低温ではこの二つは非常に近い、と主張した。したがって、 $T = 0$ に近ければ、 $\Delta G = \Delta H$ はよい近似で成り立っているに違いない。そこで彼は $T \rightarrow 0$ の極限で

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (24.3)$$

が成立し、上に述べた困難は解消すると考えた³⁵²。

³⁵⁰Julius Thomsen (1826-1909), Marcellin Berthelot (1827-1907). この原理は、「すべての反応は熱の発生を伴い、最も熱を発生する反応が実際に起こる」と主張した。

³⁵¹Walther Nernst (1864-1941) https://en.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst. K. Mendelssohn, *The world of Walther Nernst: the rise and fall of German Science 1864-1941* (ebook form from Plunket Lake Press, 2015; the original 1973) 参照。

³⁵²以下では、山本の本 (第3巻) の p292 に引用されている議論は数学的にわからないので、避ける。

彼の主張は次のように説明できる。(24.2)の積分を部分積分すると

$$\Delta G = T \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial 1/T}{\partial T} \right)_P \Delta H dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.4)$$

$$= T \left(\frac{\Delta H(T)}{T} - \frac{\Delta H(T_0)}{T_0} \right) - T \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.5)$$

$$= \Delta H - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{\Delta G(T_0) - \Delta H(T_0)}{T_0} T. \quad (24.6)$$

L'Hospitalの定理は

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = 0 \quad (24.7)$$

がNernstの主張(24.3)と等価であることを意味する。これから、Nernstが考えたように、もし、反応熱 ΔH が温度範囲 $(0, T]$ で測定できていれば(24.6)から

$$\Delta G = \Delta H - T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT \quad (24.8)$$

が得られて問題は完全に解決する。

24.3 Nernstの主張の帰結: 熱力学の第三法則

(24.1)と(24.7)から

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0, \quad (24.9)$$

つまり,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (24.10)$$

である。これは形式的結果(24.8)の中の積分が有限でまともに定義されているということだ。こうして、反応熱が反応による自由エネルギー(親和力)変化を完全に決めることが言えた。

(24.10)は絶対零度では任意の可逆変化で(4.7で議論したように物質的「舞台」の変化も込みにして)行き来できる状態のエントロピー密度は同一であることを意味する。言い換えると、 $T = 0$ における可逆変化はエントロピーの変化なしに生じる。この主張(24.10)、あるいはこの主張が基づいている(24.3)あるいは(24.7)のような式を

熱力学の第三法則 *the third law of thermodynamics* あるいは Nernst の原理 *Nernst's principle* と呼ぶ³⁵³.

24.4 平衡状態の可逆セクター

Nernst の原理は互いに可逆変化で移行できる状態全体 \mathcal{R} についてはエントロピー (密度³⁵⁴) の基準値を共通の値にすることができることを主張する. この集合 \mathcal{R} を可逆セクター *reversible sector* と呼ぼう. Nernst の原理の要点は可逆セクター \mathcal{R} 内でエントロピーの基準値を共通にとることができるということだ.

しかし, 異なった可逆セクターの間の違いは化学反応を考えると深刻になりうる. たとえば, ^{13}C の有機化合物を ^{12}C の化合物から合成することはできないので, これらの化合物でできている系は少なくとも二つの異なった可逆セクターを構成する. だから, これらは別のエントロピーの原点を持っていて構わない.

有機化学においては上に述べたような異なったセクターに属する化合物同士が反応しうるから, ^{12}C と ^{13}C をともに含む化合物も生成する. 当然の疑問は, セクター間化合物ができるときにも各セクターのエントロピー原点は勝手にとっていいのかわか? それは構わない, というのは, ^{12}C の世界と ^{13}C の世界を繋ぐ可逆過程が存在しないからだ. その結果, 「食い違い」を計測する手段がない. したがって, それらを勝手に決めてもボロは出ないので, すべて等しくとっていいわけだ.

24.5 Nernst-Planck の定理

24.3 は $T \rightarrow 0$ 極限でのエントロピーの値は, それが下に有界である限り何でもいっているのだ. 経験的にエントロピーは下に有界であることは知られている (つまり, $S \rightarrow -\infty$ は生じない).

Planck はこの事実が各可逆セクターの $T \rightarrow 0$ 極限でのエントロピーの値を全て

³⁵³《熱力学の三つの原理についての Nernst のジョーク》Kurt Mendelssohn は次のように書いている: “‘彼’の熱定理について講義するとき, Nernst は熱力学の三つの基本法則の発見にまつわる数に関する現象を注意深く指摘した. 第一法則は 3 人による: Mayer, Joule および Helmholtz; 第二法則は二人による: Carnot と Clausius; これに対して第三法則は Nernst 一人による. こうして熱力学が今や完成したことが決定的である. なぜなら, 第四法則なるものの発見者は 0 人だからだ.” (*The world of Walther Nernst: the rise and fall of German Science 1864-1941* (ebook form from Plunket Lake Press, 2015; the original 1973) Chapter 4. Thomson が出てこないことに注意.

³⁵⁴エントロピーは示量的な量なので, 基準値がゼロでないならば物質の量を考慮しなくてはならない.

ゼロにおいてよいことであることを指摘した。そこで

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (24.11)$$

を Nernst-Planck の定理 *Nernst-Planck theorem* という。

25 化学反応と化学平衡: 概論

この節は通常の熱力学の教科書がカバーする化学熱力学を概観する。従来の教科書に見られる数学的に奇妙か、欠陥を含む説明はすべて修正してある (深刻な問題は →25.27 にまとめてある)³⁵⁵。

25.1 系の物質構成の表現: まとめ

系の中にある化学物質の量は、たとえ閉じた系でも、系の内部エネルギーと仕事座標 (E, \mathbf{X}) (通常の熱力学座標 ordinary thermodynamic coordinates) に依存して変化する (→4.4) ので、いろいろ面倒が生じることは 4.4-4.11 で考えたが、だいぶ昔 (第 4 講) なので、ここでまとめを見直しておこう。

要点は、系の化学的な組成について「実験者が系に実際に加える物質質量」と「実験者が系中に実際に見出す物質質量」とは (化学反応があるので) 別の変数で表現すべきであるということだ。

実験者が系に別々に (→4.7) 加えたり系から別々に除いたりすることが実験操作として可能な化合物のモル数を物質座標と呼んだ。たとえば、系をはじめに用意するとき混ぜた諸化合物のモル数の総体 \mathbf{N} は、その系が (物質的に) 開かれていない間は、たとえ系の内部でいかなる化学反応が生じようとも、系の物質構成 (化学組成) を規定する。もちろん、物質座標は、その後、実験者が新たな化合物を加えたり除いたりするごとに更新されなくてはならない (物質座標の実践的取り方は後出 25.6)。

熱力学がよって立つ化学 4.3 の原理の II によれば、系の物質座標が \mathbf{N} のとき、各 E, \mathbf{X} ごとに、系の化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ が決まる—平衡化学組成を $E, \mathbf{X}, \mathbf{N}$ から決定するのが反応写像 $R: \tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N})$ である (→4.11)³⁵⁶。

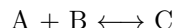
物質座標と化学組成の違いについては 4.8 を見直すこと。次の項目に簡単なモデル例を使って化学量や化学組成を例示する。

25.2 物質座標と簡単な例

³⁵⁵ それのうちいくつかに関する説明は脚注につける。

³⁵⁶ もちろん、「平衡」は、化学反応の場合、ますます Feynman の注意 (→2.6) を考慮して取り扱わなくてはならない。

例として, 4.4 で取り上げた (*)



をとろう. ここで簡単のために, 系の体積は単位体積 (1 l) で不変とし, 系の中に今ある物質のモル数とそのモル濃度が一致するようにしておく³⁵⁷. ここで平衡定数が K ³⁵⁸の平衡条件

$$[C]/[A][B] = K = 1 \quad (25.1)$$

を仮定する. ただし, $[X]$ は化学物質 X のモル濃度³⁵⁹である.

(1) 系を用意する際に, A も B も 2 モル仕込んだとする. この場合, この系の物質座標は, たとえば, $(N_A, N_B, N_C) = (2, 2, 0)$ ととることができる. 今の条件下で平衡関係は, 反応 (*) が平衡に達すると A, B それぞれが x モル消費されて C が x モル生成するので (25.1) は $x/(2-x)^2 = 1$, つまり平衡なら $x = 1$ でなくてはならない. これから, 系の化学組成 (今現在, 実際に系の中にある化合物の量) は化学組成座標で $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (1, 1, 1)$ と表現できる.

ここで, 新たな化学平衡が達成された時には, その系を構成するために必要な物質座標をその時点での化学組成と同じだとするのは道理にかなっている. そこで, 系は閉じているので数学的に必須ではないが³⁶⁰, 普通には物質座標を $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ のように更新しておくのが便利だろう.

(2) ここで (1) に出てきている系で, 物質的に閉じたまま, 例えば, 温度 (あるいは E) を変更したところ, (25.1) の中の定数 K (化学平衡定数 (→25.23) が $K = 3$ になったとすると, $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (2/3, 2/3, 4/3)$ になる. もちろん物質座標は (先に更新し終わっていると) $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ のままである. しかし, 化学組成座標は実際に存在する化学組成を表現しているから, ここで物質座標を $(N_A, N_B, N_C) = (2/3, 2/3, 4/3)$ と更新しておくのがいいだろう.

(3) ここに出てきた系を用意するには同値な物質座標 (→25.5) の取り方のうちのどれか一つ現時点で採用しているもので指定されている A, B, C のモル数を用意すればよい, たとえば, 今の場合 C だけを 2 モル用意して系を作っても同じである³⁶¹. 物質座標は $(N_A, N_B, N_C) = (0, 0, 2)$ であるが, $K = 1$ の状態ではこの系の平衡組成は (25.1) に従えば $(2-x)/x^2 = 1$ を満たすから $x = 1$, つまり系の化学組成はもちろん (1) の場合と同じ $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (1, 1, 1)$ である. 平衡に達したこの場合も物質座標を $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ と取るのが都合がよいだろう.

(4) 以上では準備した単一の閉じた系の中で勝手に反応が進行してしまう場合であるが, たとえば, 体積が 1/2 で A のみ 2 モル含む系 (その物質座標は $(2, 0, 0)$ で, その化学組成座標もこれに等しい) と体積が 1/2 で B のみ 2 モル含む系 (その物質座標は $(0, 2, 0)$ で, その化学組成座標もこれに等しい) を用意しておいて, 合体させて体積 1 の系を作ることもできる. このとき出来上がった系の物質座標は, もちろん, $(2, 0, 0) + (0, 2, 0) = (2, 2, 0)$ であるが, 化学組成は, 反応があるから当然ながら加法的にはならず, K の値次第でいろいろな場合になる. たとえば $K = 1$ なら, (1) によれば, $(1, 1, 1)$ である. そこで, この場合も, 平衡に達した後は物質座標を $(1, 1, 1)$

³⁵⁷実は, 反応に関与しない「溶媒」なるものが液系での反応ならバックグラウンドにあるがそれは不変として考えないことにする.

³⁵⁸このような条件は後に熱力学によって導かれる (→25.23).

³⁵⁹単位は mol/l である.

³⁶⁰同一の化学組成座標に対応する物質座標 (同値な物質座標) のとり方は数限りなくある (→25.5).

³⁶¹この操作は微妙だと思った読者もいるに違いないが, あとでこの点に触れる (→25.11).

とするのが都合がいいだろう。

(5) (1) で用意した系に後で C を 2 モル実験者が加えたでしょう。系の物質座標は $(1, 1, 1) + (0, 0, 2)$, つまり, C を加えたあと物質座標は $(1, 1, 3)$ になる³⁶²。 $K = 1$ であれば, 物質座標を $(1, 1, 3)$ と書いた場合 C が余計あるので, それが y モル分解するでしょう。平衡関係から $(3 - y)/(1 + y)^2 = 1$ つまり $y = (-3 + \sqrt{17})/2$ で化学組成は $((\sqrt{17} - 1)/2, (\sqrt{17} - 1)/2, (9 - \sqrt{17})/2)$ になる。

25.3 独立化学成分

どの化学物質を独立に (別々の物質として) 変化させられるかについては少なくとも二つの解釈が可能である (→25.1)。一つは操作的な独立性 (別々に加えられるか?), もう一つは測定に関する独立性 (別々に系の状態そのまま, つまり, in situ に, 定量できるか?) である。これらが先に述べた実験者が系に対して実行できる操作に関する独立性と, 実験者が系について知りたい実際の化学物質組成についての測定に関する独立性の二つに対応している³⁶³。

操作についての独立性を保証するために物質座標は導入されているが, 4.7 の中に述べてある「固有随伴化合物」の存在のため, 現実には本当に単独の化合物を系に操作的に導入することは不可能なのが普通である。たとえば, ある量の水を系に注入することは不可避免的に OH^- や H_3O^+ もある量注入される。 T と P 一定条件下では, これらの「付随した」化学物質の量は水の全量で一義的に決まっている (平衡条件で決まっている)。ゆえに, この場合, (少なくとも) 三成分あるものの, 平衡関係 $2\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ という関係と電気的中性条件から, どれでもいいが一成分だけが独立に変えることができる「独立化学成分」たりうる。そこで普通素直に水を独立成分と考える。

物質座標として考えるときは平衡関係にある物質すべてを与えるどれか一成分の量, 普通が一番多い物質, 上の例では水が分解しないと仮定した時の物質座標を指定すれば後は化学平衡の問題で自動的に決まるから実験者がやることはない, という重要なことに注目しないといけない。つまり, 物質座標を記述に使えば, ここに述べた問題は解消するのだ。ここに物質座標の重要性, 利便性と化学組成座標が実際に即しているようでそれほどでもない理由がある。

³⁶²この選び方が都合がいい場合が多いだろうから推薦できる。しかし, $(2, 2, 0) + (0, 0, 2) = (2, 2, 2)$ も, 推薦はしないが, 完全に許与される。物質座標を $(2, 2, 2)$ としたときは, x モルの A が平衡に達するまでに消費されるとすると $(2 + x)/(2 - x)^2 = 1$ だから $x = (5 - \sqrt{17})/2$ 。つまり, 結果得られる化学組成座標は $((\sqrt{17} - 1)/2, (\sqrt{17} - 1)/2, (9 - \sqrt{17})/2)$ 。もちろん, 本文の結果と一致する。

³⁶³伝統的に教科書で気にされているもう一つの独立性もある: 閉じた系の内部で独立変数として変化しうるか。しかし, この独立性は極めてややこしくなりうるので実用に耐えない。これを避けるのが主な目的で好き勝手なときに反応を凍結できるというご都合主義が採用されたのだった (→4.7)。

25.4 二種類の化学成分に関する変数を使わずに済ませるか?

ここまでで、物質座標と化学組成座標を導入してきた。それは、われわれが化学物質にいかなる直接的な実験的介入を行わなくても、通常の熱力学座標 (E, \mathbf{X}) の変化が化学組成を変化させるからだ。現時点での系の化学組成は (E, \mathbf{X}) に数学的に依存する。このゆえに、例えば、次のような表式(このユニットでは引用符付きの ' \mathbf{N} ' は物質座標ではなく、従来の熱力学で使われている化学物質の量を表す座標とする)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \quad (25.2)$$

は極めて微妙な式となる(よくて、' \mathbf{N} ' = $\tilde{\mathbf{N}}$ という従来の選択の下では無意味な式である)。

このような困難を避けるために、標準的熱力学では、いかなる平衡状態においても ' \mathbf{N} ' を一定に止め置くことをあらわに要請している; つまり、いかなる化学反応をも、平衡状態を損なわずに、好きな時に凍結できる(→4.2)。もちろん、こうすれば ' \mathbf{N} ' と通常の熱力学座標を切り離すことができる; この要請の元では $(E, \mathbf{X}, \tilde{\mathbf{N}})$ は数学的に真の独立変数の集合になる。

従来の熱力学の教科書では、第二法則は化学量を表す変数抜きで表現されているので、 $(-S$ や $E)$ の凸性は化学反応がないとして(あるいは化学組成は固定されているとして)理解しなくてはならない。しかし、化学反応を熱力学的に議論したいときには、化学に熱力学的変分原理(→12.6)を適用するのが標準的な教科書である。化学反応が凍結された条件下で定式化された変分原理にそのようなことができるのか。

化学熱力学を数学的困難なく定式化するためには化学反応を凍結しないで第二法則を定式化し凸解析ができなくてははいけない。そこで物質座標 \mathbf{N} が必要になる。しかし、各状態での系の化学組成を記述するためには化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ が必要になる。

25.5 物質座標の数学的表現とその代表元³⁶⁴

通常の熱力学座標が与えられているとき、系の物質座標 \mathbf{N} は反応写像(→4.11)によって化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ を $\tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N})$ のように決定する。同一の $\tilde{\mathbf{N}}$ を反応写像で与える物質座標の選択は無数にある(→25.2)。つまり、物質座標の値域に次のような同値関係 \approx

$$\mathbf{N} \approx \mathbf{N}' \iff R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N}) = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N}') \quad (25.3)$$

³⁶⁴辻下徹氏のご教示に基づく。

を導入すると、数学的には物質座標は \mathbb{R}^{+D} の \approx による同値類とみなせる。ただし、ここで D は物質座標空間の次元、つまり、操作的に独立に量を変更できる化学物質の個数である。言い換えると、 \mathbb{R}^{+D}/\approx の元が独立物質座標に対応する。

化学反応 ' b ' が化学量論的ならばその反応を次のように代数的に表現できる (→25.8, 特に(25.7))

$$\sum \nu_i^b C_i = 0. \quad (25.4)$$

よって、 (E, \mathbf{X}) に依らずに反応 b の反応座標 (反応進行度) ξ^b を使えば、同値関係 $\mathbf{N} \approx \mathbf{N}'$ は次の式を満たす $\Delta\xi^b$ の存在と等価である:

$$N_i - N'_i = \sum_b \nu_i^b \Delta\xi^b. \quad (25.5)$$

化学反応が化学量論的でない場合、いわゆる化学量論的係数のみならず、関与する化学物質も (E, \mathbf{X}) によるから $R_{E, \mathbf{X}}$ で決まる同値関係を上のように簡単に化学反応式を使って表現することはできない。

実践的には 25.6 で説明されているように \mathbb{R}^{+D}/\approx の中の都合のよいメンバーを採用するのがよい。

25.6 化学変数 \mathbf{N} および $\tilde{\mathbf{N}}$ の実際的な取り方

従来の化学熱力学の教科書では、化学組成 (典型的な場合われわれの $\tilde{\mathbf{N}}$) はいかなる変化の途上でも凍結できるという要請がある。その後、(通常の熱力学座標の) 期待していた変化が完了した後で真の化学平衡に到達するために化学反応の進行が許される。このアドホックな従来のやり方にできるだけ沿うという保守的路線がわれわれのここでの「方針」あるいは「原則」である:

従来の教科書が反応の凍結を要請する際には、従来の ' \mathbf{N} ' は物質座標 \mathbf{N} と解釈する。それ以外の場合は、' \mathbf{N} ' は化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ と解釈する。

より詳しく言うと (すでに 25.2 で議論した例参照):

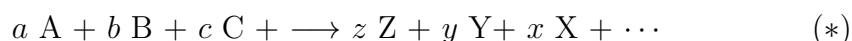
(I) 閉じた系では、ある過程 (通常熱力学座標の変化またはいくつかの系の合体) を考えるとき、すべての「化学座標」は物質座標 \mathbf{N} である (これは加法的な独立変数であって熱力学座標の一部たりうる)。

(II) (I) の過程が完了した後の閉じた系については、その平衡組成 $\tilde{\mathbf{N}}^*$ を (25.2 (1) に例があるように) 計算する。そして、系の物質座標の値を $\tilde{\mathbf{N}}^*$ に更新する。

(III) 化学物質が ($\Delta\mathbf{N}$ のように) 加えられるときは、物質座標はまず $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{N} + \Delta\mathbf{N}$ に更新される。ついで、(II) に見たように系の新たな化学組成を求めそれと一致するように物質座標を更新する。

25.7 化学反応の代数的表現

化合物 A, B, C, … が反応して, これらから Z, Y, X, … が生成する, つまり, A, B, C, … のモル数 (化学組成座標) が減って, Z, Y, X, … のモル数 (化学変数) が増えるとき, 対応した化学変化あるいは化学反応を



のように表示する. ここで小文字は普通正の整数を表し, 化学量論的係数と呼ばれる³⁶⁵. ただし, 上の表式は, 実際に生起しているある反応を表しているとは限らず, 系の中で生じるいろんな反応をまとめて書いているのかもしれないし, 何段階かの継起的な反応群を一つの過程として書いたものかもしれない. もちろん, 系の中で生じる反応は一つとは限らない.

上の反応の表式で左辺を原系 *original* あるいは反応系 *reactant system*, 右辺を生成系 *product system* と呼ぶ.

熱力学を考えるときは上の反応表式をもっと代数的に

$$\sum_i \nu_i \tilde{C}_i = 0 \quad (25.6)$$

のように表示する. ここで ν_i は化学物質 \tilde{C}_i の一般化学量論係数 *generalized stoichiometric coefficient* と言われ, 原系についてマイナス, 生成系についてはプラスと約束する.

系の中で進行する反応は一つとは限らないので, それを上付き添字 b で区別して (25.6) をより一般的に

$$\sum_i \nu_i^b \tilde{C}_i = 0 \quad (25.7)$$

と書く.

25.8 化学反応進行度

(25.6) で反応が右に進行して \tilde{C}_i の量 (化学組成としての量, つまり化学組成座標) が $\delta \tilde{n}_i$ 変化したとすると, ν_i とこの量はすべての i について比例し同じ符号を持つ. そこでこの反応について反応進行度 ξ (の変化分) を次のように定義する:

$$\delta \xi = \frac{\delta \tilde{n}_i}{\nu_i}. \quad (25.8)$$

³⁶⁵ 普通の有機化学や生化学ではこれでいいが, 地球科学などでは大量にいわゆる非化学量論的化合物が現れるので, 係数は様々でありうる.

独立に進行する反応がいくつかあるときは、それぞれの反応進行度に反応の添字をつけて ξ^b のように表示する。(25.7) で反応が右に進行して \tilde{C}_i の量 (化学組成としての量) が $\delta\tilde{n}_i$ 変化したとすると、

$$\delta\tilde{n}_i = \sum_b \nu_i^b d\xi^b. \quad (25.9)$$

ここで反応が独立に進行するとは、系中のすべての化学組成についての \tilde{C}_i を線形式の基底と考えて、すべての反応式を (25.6) のように書いたとき、これらの線形代数式が線形独立になることである。

25.9 化学反応式はいかなる過程を表しているか

(25.6) あるいは、25.7 の (*) が実際の物理的な過程として何を意味するかは、それほど明瞭ではない。純粋に化学平衡関係を表しているならば、両辺に現れる化合物の化学ポテンシャルは、平衡化学組成の状態での、つまり、平衡混合物としての値が使われる。しかし、Kirkwood-Oppenheim の *Chemical Thermodynamics* などによると反応式は次の三段階を表しているという：

- a) 純粋の反応物質を T, P 条件下で混合する。
- b) 反応の進行を許容する。
- c) 反応混合物から各生成化合物を分離する。

反応とは a)-c) 全体をさすものとされている。しかし、多くの実験では b) での変化のみを測定している。Kirkwood-Oppenheim では、気相反応では b) が卓越するからそれでよいが、液相では混合熱が無視できないので補正がいとされている。

25.10 van't Hoff の平衡箱

25.7 の反応 (*) が平衡に保たれている状態 (つまり 25.9 の b)) を維持観察しようとする装置が van't Hoff の反応箱 *van't Hoff's reaction box* である。純粋の A, B, ..., Y, Z と対応した純物質のみを選択的に透過する膜を用意して、図のような装置を組み立てる。ここで、各化合物 i は (25.8) に従って $\nu_i d\xi$ 変化するように各ピストンを制御するのである。

大きな箱の中の混合物は平衡混合物であるので反応は準静的にしか生じない (→25.17)。実を言えば、化学平衡においては反応の進行は生じないのだから、平衡を保つだけならこんな装置はいらないのである。



Figure 25.1: Van't Hoff の平衡箱

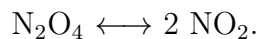
この装置を使うと、原理的には、25.9の(a)-(c)を実現することが可能である。鍵になる点は、この装置はわれわれに化学物質*i*の平衡混合物中での化学ポテンシャルと純粋状態での化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu_i$ をピストンに加える仕事から、原理的には、測定することを許す点にある。よって、原理的に、いかなる化学反応についても平衡熱力学的実験を可能にしてくれる。

注意 平衡熱力学的実験を行うために反応の進行をゆっくりする(準静的にする)「負触媒」の利用を提案している教科書もある。通常、触媒とは系の組成を変えない程度の微量な添加でよいはずで濃度としては無視できるが動力的に無視出来ない効果を発揮するようなものことである。このアイデアは自発的に進行しない反応を加速する時には有効である。ここではしかし自発的に進行する反応を「毒」として阻害しなくてはならない。これは化学量論的に「毒」を加えるしかない。つまり、「負触媒」なるアイデアは熱力学で使えない。

25.11 単離できない化合物の取り扱い

このユニットは16.5で述べたことの今の文脈での焼き直しである。

25.10では、シリンダーの中の化学物質は純粋の化学物質であると仮定している。不幸にして、すべての化合物が単離できるわけではない。本来的な随伴化合物(→4.7)を持つ物質は、厳密に言えば、その例である。この場合は通常随伴物質が微量なので無視される。しかし、



は深刻な例として教科書でもよく取り上げられる。今の場合どちらの化合物も普通の条件下では単離できない。だから、van't Hoffの箱を利用できない。実は、こんな

特殊な例を挙げるまでもない。今までにすでに考えたことのある



ではどうするのか？この場合，Cだけをシリンダーに入れておくのは簡単ではない。もしもCが幸いAとBに自発的に分解しない場合は，この困難を避けうるが，この分解反応が有限の反応速度で進行するならば，負触媒は使えないから(→25.10の注意)そうはいかない。ではこのようなとき実験者はどうするか？ 純粋のCと化学量論的に整合的なA, BおよびCの混合物を純粋Cの代わりにシリンダーに詰めるだろう。これを反応箱にCのみを選択的透過させる膜³⁶⁶を介して取り付ける。この場合箱に加えられる実際の量は物質量としては純粋のCの場合と等価にできる。これが物質座標の利点あるいは威力である。

まとめると，単離できない物質については，仮想的に純粋な場合と化学量論的に整合する平衡混合物をシリンダーに入れればよい。これでわかるように，本来の随伴化合物の問題も解消することに注意。

25.12 化学反応による Gibbs エネルギーの変化

(25.6)で反応が，その進行度の変化 $\delta\xi$ で表されるだけ生じたときの³⁶⁷，反応による Gibbs エネルギーの変化は

$$\delta G = \sum \mu_i \delta \tilde{N}_i = \delta \xi \left(\sum \nu_i \mu_i \right). \quad (25.10)$$

と書くことができる。これからわかるように単位量のこの反応(普通 $|\nu_i| = 1$ の物質の1モルあたりの変化)が生じたときの Gibbs エネルギーの変化 ΔG は

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i. \quad (25.11)$$

となる。もちろん，系は T, P 一定で物質的に閉じているとする。

ΔG を求めるには化学ポテンシャルを知っていなくてはならない。われわれに測定できるのは 25.10 に現れている $\Delta\mu_i$ だけである。これは

$$\Delta\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^\ominus \quad (25.12)$$

³⁶⁶化学量論的混合物を透過させる選択的透過膜でもいい。

³⁶⁷熱力学は平衡状態のみを扱うから，化学平衡だけを考えることができる。そうすると，読者は，与えられた平衡状態でいかにしてゼロでない $\delta\xi$ が可能になるか，と不審に思うかもしれない。正確にいうと，ここでは熱力学的変分(→12.6)の結果である。

のように書くことができる。ここで* は van't Hoff の箱の中の平衡混合物の状態，そして \ominus は標準状態を表す。混合物は化学平衡混合物であるから (25.11) で $\Delta G = 0$:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^* = 0 \quad (25.13)$$

であり，したがって，測定可能な化学ポテンシャル差を使って

$$\sum_i \nu_i \Delta \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus \equiv \Delta G^\ominus \quad (25.14)$$

のようにかける。ここで， ΔG^\ominus は標準状態での反応系と生成系の Gibbs エネルギーの差である。この量が反応を特徴付ける。どうやって ΔG^\ominus を求めるかについては 25.21 に至るユニット参照。

25.13 反応 (Gibbs) 自由エネルギー

25.12 に従って，指定された状態にある反応系の化合物の集合が指定された状態にある生成系の化合物の集合に変化する際の自由エネルギー (Gibbs エネルギー) の変化を測定できる。ここで指定された状態とは化学ポテンシャル μ_i が与えられている，という意味である。このときは，反応による Gibbs エネルギー変化は，(25.14) と同様に，

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (25.15)$$

と与えられる。Gibbs エネルギーの変化は可逆準静的な反応についての変化であることに注意。

この場合，反応化合物を混ぜる前の (それぞれが分離したままの状態，これは平衡状態である) と反応後に分離した，これまた別の平衡状態の自由エネルギーを比べているのである。そこで，自由エネルギーの最小原理 (→19.7) から，もしも $\Delta G > 0$ であれば反応系から生成系は生じないことは結論できる³⁶⁸。 $\Delta G < 0$ であれば熱力学は生成系が生じることに異議を唱えない。とは言っても，それが実現する保証はない (→12.4)。

25.14 不可能を可能にする組み合わせ

熱力学の応用の極意は，熱力学が不可能とする過程と，容易に進行すると予言する

³⁶⁸ただし，他の反応とカップルしたりすると 25.14 に見るように，話は違ってくる。

過程 (例えば自由エネルギー変化がマイナスの過程) をカップルさせて、全体として可能な過程を作ることである。化学反応についてなら、 $\Delta G \ll 0$ の反応と $\Delta G > 0$ の反応をカップルさせて $\Delta G > 0$ の反応を進行させてしまうことであり、生化学の重要な反応は多くそういうもので、生物の「奇跡」はこうして実現している³⁶⁹。

もちろんあちこちでくりかえし述べてきたように、熱力学が「大いに可能だ」と言ったところで、過程の速度論とは無関係なので、そのような過程の実現には多大の工夫や試行錯誤 (進化過程) が必要である。

25.15 化学ポテンシャルの表現

理想混合気体の中で分圧が P_i であるような化学種 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log P_i. \quad (25.16)$$

ここで、 μ_i^\ominus は標準状態の化学ポテンシャルであった (→17.9, 17.10)。一般の気体でもできるだけこの形が維持されるように圧力の代わりに逃散能 *fugacity* f と言うものを定義し

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log f_i \quad (25.17)$$

などと書く。もちろん逃散能は測定で決める。

理想混合液体では成分 i の化学ポテンシャルはそのモル分率 x_i を使って³⁷⁰

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log x_i. \quad (25.18)$$

この場合も理想的でない場合モル分率の代わりに活量 (活動度) *activity* a_i を使って (25.18) の形の式を維持する:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log a_i. \quad (25.19)$$

³⁶⁹ 生命の発生自体そのような過程であると考えられる。例えば地球化学的に自然に進行している過程と二酸化炭素の還元という冥王代の酸化的な地球環境では不可能なしかし有機物生成には必須の反応が「自然に」カップルして、実際に二酸化炭素の一酸化炭素への還元が可能になることはわれわれが示した通りである [N. Kitadai et al., Metals likely promoted protometabolism in early ocean alkaline hydrothermal systems, *Sci Adv* 5 7848 (2020); Thioester synthesis through geoelectrochemical CO₂ fixation on Ni sulfide, *Commun. Chem.* 4, 37 (2021).] ここに見るように、電気化学的には、通常、カップリングは普通の化学より容易なはずであるが、それでも、カップリングの生じる場である電極が何でできているかが極めて重要である。もちろん生命発生の場合はそれを自由に工夫するわけにはいかず冥王代地球で容易に得られるものでなくてはならないところに触媒開発に輪をかけたこの問題の難しさがある。

³⁷⁰ 標準状態の異なった取り方もある (→25.18)。ここでは純粋状態 (i.e., $x_i = 1$) が標準状態である。

ここでも活動度 a_i は経験的に決めなくてはならない。

化学ポテンシャルの式を使う際の重要な注意 化学ポテンシャルは T, P および N の関数だが、上のような具体的な式を使うときの化学量は今現在存在する物質質量、つまり化学組成座標で表現されているのが普通である。いたがって、まともな熱力学的関係を使うときには物質座標を現時点での化学組成座標で表現しなくてはならない。25.26 にある実例参照。

25.16 ゼロ濃度の化学物質の問題

$A+B \rightarrow C$ において、 C の濃度がほぼゼロであったならば、その化学ポテンシャルは理想溶液でよく近似される (\rightarrow 19.10) から、極めて大きなマイナスの値を持つ。そうすると反応から得られる仕事 (例えば電池の起電力として取り出せる) は極めて大きいことになる (\rightarrow 19.6)。しかし、実際にそういうことはまず生じない。なぜか？

これが物質座標が仕事座標とは完全には同じでないことを象徴しているのだ。つまり、仕事座標の多くの場合と異なり、変化速度がそれほどでもないのに、物質座標の変化は平衡の予言から大きく外れがちである。

ゼロ濃度化学物質の場合は、十分に待つ時間さえあればいくらでも大きな仕事を取り出しうるはずである。これは普通の機械の仕事と異なって、化学仕事は少し過程を速めるだけで熱力学が予言する結果から簡単に大きくずれうる例である。つまり、機械作用と質量作用には多くの場合質的な差はあるのだ。

25.17 化学反応には平衡状態が存在する：熱力学的理解

(25.11) からわかるように化学平衡の条件は、温度圧一定条件下なら

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (25.20)$$

である。左辺の和は反応系のある成分の濃度をいくらでも小さくすることによっていくらでも負にできる。代わりに生成系のある成分の濃度をいくらでも小さくすることでこの和はいくらでも正に大きくなる。そしてこの和は成分濃度と共に連続に変化するので必ず和がゼロになるような組成が可能になる。つまり、いかなる化学反応にも平衡状態が存在する。これは化学の原則 (\rightarrow 4.3 II) と熱力学が整合的であることを意味している。

25.18 標準状態の指定

化学ポテンシャルを使うには \ominus のついた量, H^\ominus および S^\ominus , つまりさまざまな化学物質の標準状態の熱力学量が必要である.

(燃焼や反応の) 標準エンタルピーは標準生成エンタルピー H_f^\ominus に基づいて計算される.

($T = 298.15 \text{ K}$ での) 安定な状態にあるすべての単体については生成エンタルピーは

$$\Delta H_f^\ominus = 0 \quad (25.21)$$

ときめる. 同様に, $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 極限での安定な単体の生成エントロピーは

$$\Delta S_f^\ominus = 0 \quad (25.22)$$

ときめる.

一般に, $H(T) - H^\ominus$ あるいは $S(T) - S^\ominus$ は熱測定で決める (\rightarrow 25.19, 25.20). ただし, X^\ominus なる量 (X は H か S) は標準生成 X から決める. こうして, 標準 Gibbs エネルギーがもとまる:

$$G^\ominus = H^\ominus - TS^\ominus. \quad (25.23)$$

標準状態の熱力学関数は表として与えられている. それがどうやって作られるか知っておこう.

25.19 標準生成エンタルピーはどう決めるか³⁷¹

H^\ominus を得るためにはまず H が直接測定できる反応を選ぶ. これらの反応の ΔH から標準の ΔH^\ominus が得られる. このためには Hess の法則と Kirchhoff の関係とを使う (図 25.2).

エンタルピー H は状態関数だから. 同じ温度での引き続く過程全部について

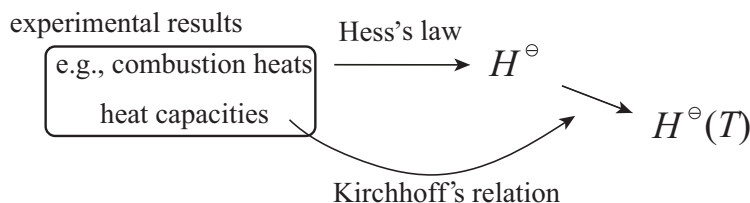


Figure 25.2: どうやって標準エンタルピーを測定できる量から決めるか; まとめ

の ΔH は加法的である. これが Hess の法則 *Hess's law* である. 次の反応熱は測定で

³⁷¹例は Guggenheim p242 からとった.

きる:

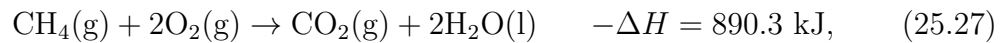


第一の式から第二の式を引けば



が得られる.

上の反応のように, 生成エンタルピーは燃焼のエンタルピーから得られる (桁落ちの危険はあるが). 例えば, 次の燃焼反応



から,



が得られる. これを 298.15 K の値に換算すれば, 標準生成エンタルピー ΔH_f^\ominus が得られる.

そこで, いろいろな温度での ΔH が必要になる. 反応 $\sum \nu_i \tilde{C}_i = 0$ については $H_i(T)$ を温度 T における化学物質 i のエンタルピーとして,

$$\Delta H(T) - \Delta H(T') = \sum_i \nu_i H_i(T) - \sum_i \nu_i H_i(T') = \sum_i \nu_i [H_i(T) - H_i(T')] \quad (25.31)$$

である. C_i を化学物質 i の比熱 (これは測定可能である) として,

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_i}{dT} = \sum_i \nu_i C_i \quad (25.32)$$

なので (この関係は Kirchhoff の関係 *Kirchhoff's relation* と呼ばれている), これを積分することで $\Delta H(298.15)$ が得られる.

25.20 標準エントロピーはどう決めるか 標準エントロピー S^\ominus を求めるには極限值

$$S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0) = R \log \sigma \quad (25.33)$$

が必要である。これから

$$S^\ominus(298.15 \text{ K}) = \{S^\ominus(298.15 \text{ K}) - S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0)\} + R \log \sigma \quad (25.34)$$

となる。{ }の中は熱測定によるエントロピー (calorimetric entropy) と呼ばれる。 σ を知らなくてはならないが、三つの場合がある:

- (1) 簡単な化合物 (30 くらいあるらしい) については熱測定によるエントロピーと分光学的測定によるエントロピー (spectroscopic entropy; $S^\ominus(298.15 \text{ K})$ そのもの) は一致する。つまり $\sigma = 1$ である。
- (2) いくつかの簡単な分子 CO, N₂O, NO, H₂O などの場合は結晶の準安定状態から σ が理解できる (ここにあげてある化合物については、ここに書いてある順序で σ は、2, 2, $\sqrt{2}$, および $3/2$ である)。
- (3) 他の多くの物質については上のような実験データはないので $\sigma = 1$ と仮定する (第三法則, 例えば 24.5 を思いだそう)。

(25.34) の { } 中, つまり熱測定によるエントロピーを求めるには, 相変化の寄与 (cf. 17.17) もすべて含めなくてはならない。

25.21 標準生成 Gibbs エネルギー

標準生成エンタルピー ΔH_f^\ominus と標準生成エントロピー ΔS_f^\ominus から標準生成 Gibbs エネルギーは

$$\Delta G_f^\ominus = \Delta H_f^\ominus - 298.15 \Delta S_f^\ominus \quad (25.35)$$

ともとまる。標準状態は 1 気圧の下 25 °C である。

生化学では生化学的標準 Gibbs エネルギー biochemical standard Gibbs energy $\Delta G_f^{\ominus'}$ が使われる。 ΔG_f^\ominus と同様に定義されるが, 化合物が pH=7 の希薄水溶液中にあるものとして計算される。ただし, 水と H⁺ の活量はともに 1 と置かれる³⁷²。

³⁷²例えば, Chapter 3 of Voet, Donald; Voet, Judith G. *Biochemistry*, 4th Edition (Wiley) を見よ。

25.22 物質座標から化学組成座標をどうやって求めるか

化学平衡の条件は

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N}) = 0 \quad (25.36)$$

である。平衡組成が $\tilde{\mathbf{N}}^e$ であるならば、それと一致するように物質座標を取ることができる: $\mathbf{N} = \tilde{\mathbf{N}}^e$ 。したがって、

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \tilde{\mathbf{N}}^e) = 0 \quad (25.37)$$

が成立しなくてはならない。しかし、一般的に言って、与えられた(つまり系が物質的に閉じられた時点での) \mathbf{N} について $\tilde{\mathbf{N}}^e$ を知っているわけではない。そこで、(25.36) と \mathbf{N} から $\tilde{\mathbf{N}}^e$ を求めることができなくてはならない。次の条件を満足する反応進行度がなくてはならないことに注意:

$$\tilde{\mathbf{N}}^e = \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu} \xi. \quad (25.38)$$

ここで $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \dots)$ (\rightarrow 25.5) である³⁷³。 μ_i は $\tilde{\mathbf{N}}^e$ で表現されているから ξ は次の式を満たす(25.15の注意参照):

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu} \xi) = 0. \quad (25.39)$$

ここで、 \mathbf{N} は系の物質座標(しばしば、仕込み量である)。 G の \mathbf{N} に関する凸性から(25.39)は一義的な解 ξ を持つ³⁷⁴。 よって、(25.38)から $\tilde{\mathbf{N}}^e$ を決めることができる。

25.23 化学反応の平衡条件: 質量作用の法則

化学反応(25.6)の平衡条件は³⁷⁵

$$0 = \sum \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\ominus + RT \log a_i] \quad (25.40)$$

³⁷³非化学量論的化合物は、簡単のために、ここでは考えない。

³⁷⁴正確にいうと、極値集合が一点であることは凸性からは言えない。凸性が教えるのは解は凸集合をなすということだけだ。したがって、どの解も「平衡状態を保って互いに移り変わる」と言える。しかし、そのような例は知らない。

³⁷⁵系は物質的に閉じているとする。ケモスタットにつけていい場合もあるが、そうすると多くの場合に非平衡状態が簡単に実現してしまうので余計な注意が必要になる。閉条件を課すべきである。

である。この式は

$$-\Delta G^\ominus \equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^\ominus(T, P) = RT \log \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (25.41)$$

と書き直される。この中辺は系の組成によらないので T, P のみによる化学平衡定数 $K(T, P)$ を

$$K(T, P) = e^{-\Delta G^\ominus/RT} = \frac{\cdots a_p^{\nu_p} \cdots}{\cdots a_r^{-\nu_r} \cdots} \quad (25.42)$$

で定義する。ここで右辺の分子に現れるものはすべて生成系の化学種であり分母に現れるのは原系の化学種である。(25.42) は質量作用の法則 *law of mass action*. とよばれる。

大きな K はその反応が生成系の方に寄っている (右の方に寄っている) ことを意味する。

$$-\Delta G^\ominus = RT \log K \quad (25.43)$$

という表記が直感的には有用であろう。このように $-\Delta G$ が化学では便利なので (電気化学の起電力参照 → 26.24) これを化学反応の親和力 *affinity* と呼ぶことがある。

「原理的に化学反応定数を統計力学的に計算できる」と称するが、理想気体の反応でもない限り必要な化学ポテンシャルを計算することはほとんど不可能と言ってよく、実際上興味深い反応については理論 (的計算) は無意味である。

25.24 平衡条件の変化: Le Chatelier の原理

化学反応定数を T で微分すると標準反応熱つまり反応によるエンタルピー変化 ΔH^\ominus が得られる。Gibbs-Helmholtz の関係 (あるいはその Gibbs エネルギー版 (19.7)) から

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (25.44)$$

がわかる。 ΔH^\ominus は標準状態のエンタルピー変化である。この公式を van't Hoff の式 *van't Hoff's formula* とよぶ。

同様に、

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_{T, N} = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT} \quad (25.45)$$

も得られる。ここで ΔV^\ominus は標準状態での反応による体積変化である。化学反応においては Δ はいつでも (生成系についての和) - (原系についての和) である。

(25.44) は、もしも反応が発熱的ならば、つまり $\Delta H^\ominus < 0$ ならば、系の温度を上げることで平衡を熱が発生しない方向にずらすことができる (つまり K が減少するので反応は逆行する)。これは“摂動に対する系の反応は摂動の効果を軽減する方向に生じる”という Le Chatelier の原理 Le Chatelier's principle (→22.8) の例である。(25.45) もその例である。いうまでもなく、これらは世界が安定だということを示している。

25.25 反応進行度に関する Le Chatelier の原理

化学平衡の条件下で、たとえば、温度 T を変化させると反応進行度がどう変化するか考えよう。

(1) はじめの (乱されていない) 平衡化学組成は化学組成座標と値が一致する物質座標で記述できる。

(2) 閉じた系での化学反応による化学組成の変化は、反応がなく化学物質の添加あるいは除去 $\delta \mathbf{N} = \{\nu_i d\xi\}$ だけでも実現できる³⁷⁶。

化学平衡の条件は $\sum \nu_i \mu_i = 0$ で与えられる (→19.5)。よって、 T 、 P を変化させた後では

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T + \delta T, P + \delta P, \xi + \delta \xi) = 0. \quad (25.46)$$

となる。ここで上の (2) に留意して、

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_j^c} \left(\frac{\partial N_j}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_j \nu_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_j^c}, \quad (25.47)$$

であるから、(25.46) を Taylor 展開して

$$\sum_i \nu_i \left(-s_i \delta T + v_i \delta P + \sum_j \nu_j \mu_{i,j} d\xi \right) = 0 \quad (25.48)$$

が得られる。ここで、偏微分は

$$-s_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad \mu_{i,j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_j^c} \quad (25.49)$$

³⁷⁶いうまでもなく、物質座標の系外からの輸出入は正味としては存在しない。つまり、そうしたければ、 $\delta \mathbf{N} = \{\nu_i d\xi\}$ を加えた後でも系の状態を物質座標の変化なしに記述できる。

で与えられる。よって、

$$\sum_i \nu_i (-s_i) \delta T + \sum_i \nu_i v_i \delta P + \sum_{i,j} \nu_i \nu_j \mu_{i,j} \delta \xi = 0. \quad (25.50)$$

これから、反応が単位量だけ進行した後でのエントロピーの変化は $\Delta S = \sum \nu_i s_i$ なので、例えば P 一定の条件下では

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{\sum \nu_i \nu_j \mu_{i,j}} \quad (25.51)$$

が得られる。 $\mu_{i,j}$ は (G が N の関数として凸なので) 正確定であり、輸入した熱 Q を使って $\Delta S = Q/T$ なので発熱反応 ($Q < 0$ あるいは $\Delta S < 0$) では、温度が上昇すると反応は逆行する。これは Le Chatelier の原理の (25.44) よりもいい表現かもしれない。

25.26 化学物質を加える時の化学平衡の移動

閉じた系における平衡の移動は温度や圧力あるいは E と V 以外の通常の熱力学座標を変えることでしか可能にならない。これは 25.25 の適当な一般化から明らかである。

今度は、系が閉じてないとし、物質が δN だけ加えられることで系の物質座標が T , P 一定の下で変化するとする。平衡条件は

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \tilde{N}^e + \delta N) = 0 \quad (25.52)$$

である。この摂動を加える前に系は平衡状態にあったとするので、その物質座標を摂動前の化学組成座標に一致するように、 $N = \tilde{N}^e$ と取っておいていい。こうして得られる平衡状態は 25.22 で見たようなやり方で見つけることができる。系の現時点での物質座標は平衡に達した際の化学組成座標と数値的に一致するように取っておけるので (25.15 の重要な注意参照)

$$\sum_i \nu_i \mu_i \left(T, P, \tilde{N}^e + \delta N + \nu \delta \xi \right) = 0 \quad (25.53)$$

Taylor 展開の後で

$$\sum_{ij} \nu_i \mu_{i,j} (\delta N_j + \nu_j \delta \xi) = 0. \quad (25.54)$$

となる。たとえば、 N_1 だけを変化させるとすると

$$\sum_i \nu_i \mu_{i,1} \delta N_1 = - \sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j} \delta \xi, \quad (25.55)$$

つまり、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_1^c} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_1^c} = - \frac{\sum_i \nu_i \mu_{i,1}}{\sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j}}. \quad (25.56)$$

ここで、偏微分は $N = \tilde{N}^e$ かつ T, P 一定条件下で計算されているが、すべての化学組成座標の変化を許容している。 G の凸性から分母は正である。Maxwell の関係 $\mu_{i,1} = \mu_{1,i}$ を使うと上の式は

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_1^c} = - \frac{1}{\sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (25.57)$$

を意味する。したがって、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_1^c} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0 \quad (25.58)$$

である。

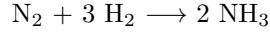
まず、常識的に、反応が右に進行すると、生成系の物質の化学ポテンシャルは増え、反応系ではその逆になるような場合を考えよう。この場合は物質 1 が反応生成物であると上式の第二項は正なので、第一項は負であり、1 を加えると ξ は減少する。つまり、期待通りに、この反応は左に進み出す。もしも物質 1 が反応化合物であると上式の第二項は負とするのだから、第一項は正になり、1 を加えると ξ は増加する、つまり、期待通りに、この反応は右に (生成系の方に) 進み出す。

しかし、すぐ下に見るように、反応が右に進行すると、生成系の物質の化学ポテンシャルは増え、反応系ではその逆になる、とは限らないのだ。

(25.58) のような不等式を利用するとき (より一般的に、le-Chatelier の原理に関係した不等式を使うとき) 不等式が導かれた条件を忘れてはいけない。だから (25.58) においては T と P が固定されていることを忘れてはいけない³⁷⁷。

³⁷⁷ これについてのいい例が吉村洋介氏のホームページ <http://khem2022.starfree.jp/index.htm> にある: “ルシャトリエの原理に例外あり!?”。このサイトは谷村義隆氏に教えられた。この例は吉村氏によって議論されているが、Prigogine and Defay, *Thermodynamique Chimique* (1944) の第 17 章に議論されている (ただしスッキリしない)。

次のアンモニアを生成考えよう:



(25.58) を使うために系は温度圧一定の条件とする. この系に窒素を加えて平衡がどっちにずれるかを調べよう. この例では触媒なしには反応は進行しないので触媒はあるとするが微量でよいので系の物質座標を変えるものではない. 気体も混合物も理想気体と近似するので. Dalton の法則 (→17.10) を使って, その化学ポテンシャルは一般に

$$\mu = \mu^\ominus + RT \log(Px), \quad (25.59)$$

と書ける. ただし, x はモル分率とする. よって, 化学物質 * の化学ポテンシャルはその成分のモル数 N_* で

$$\mu_* = \mu_*^\ominus + RT \log \frac{PN_*}{N_{\text{N}_2} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{NH}_3}} \quad (25.60)$$

と書ける. そこで, 反応が ξ だけ進行した時の窒素の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \log \left[P \frac{N_{\text{N}_2} - \xi}{(N_{\text{N}_2} - \xi) + (N_{\text{H}_2} - 3\xi) + (N_{\text{NH}_3} + 2\xi)} \right] \quad (25.61)$$

$$= \mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \log \left[P \frac{N_{\text{N}_2} - \xi}{N_{\text{N}_2} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{NH}_3} - 2\xi} \right] \quad (25.62)$$

となる. よって, $\xi = 0$ で偏微分を求めると

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{N}_2}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = RT \left[\frac{2}{N_{\text{N}_2} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{NH}_3}} - \frac{1}{N_{\text{N}_2}} \right] = RT \frac{N_{\text{N}_2} - N_{\text{H}_2} - N_{\text{NH}_3}}{(N_{\text{N}_2} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{NH}_3})N_{\text{N}_2}} \quad (25.63)$$

となる. ただちに明らかのように. この微係数は系の中の窒素の量によって符号を変える.

窒素が十分ないと, (25.63) は負で, したがって, 窒素を加えると, (25.58) によれば, 反応は期待通り生成系の方にずれる. ところが, 窒素が十分にあると(ありすぎると), (25.63) は正であり, ナイーブな Le Chatelier の原理の理解に反することが生じる. とは言え理由は簡単である: 窒素が他の反応化合物を希釈してしまうからだ.

25.27 今ある化学熱力学は論理的に破綻している

これは自明であろう.

26 電気化学概説

26.1 電気化学の原理的重要性

その原理的重要性にも関わらず (→A.16, 4.3, 17.3) 電気化学をまともに扱っている熱力学の (特に物理屋向けの) 教科書は大変少ない³⁷⁸. 化学反応が熱力学でまともに扱えるかどうか鍵を握るのは電気化学である. そこで, そのイロハから一応の基礎までをここで整理しておく.

A.16 に見たように Faraday, Joule その他の熱力学の建設者たちはすでに Daniell 電池 (→26.34) と, 水に溶かせば電気伝導を許す電解質 (→26.2) の存在を知っていた.

26.2 電解質と電解解離

Faraday は電解質溶液中で電気を運ぶ‘イオン’は電場をかけるときに発生すると考えたのに対して, Arrhenius³⁷⁹ は 1884 年に彼の電解解離理論を提案した: 電流のないと

³⁷⁸ この原理的重要性をきちんと指摘した本は洋の東西を問わず, 見たことがない. したがって, Faraday 定数はほとんど出てもこない. 田崎さんの本は真面目に電気化学を扱おうとしているほとんど唯一の例だ. Callen も Landsberg もまったく言及しない.

電気化学の説明をしない熱力学の教科書は, ほとんど Mayer-Joule の原理ないしは実験を説明しないのと同程度の論理的欠陥を持つ. 化学座標を仕事座標と対等に扱ってよく, 化学熱力学は普通の熱力学の中に包摂できる, ということの根拠としては, 電気化学過程にまさる経験事実はないように見える.

³⁷⁹ Svante Arrhenius (1859-1927) https://en.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius. “Arrhenius put forth 56 theses in his 1884 dissertation, most of which would still be accepted today unchanged or with minor modifications. The most important idea in the dissertation was his explanation of the fact that solid crystalline salts disassociate into paired charged particles when dissolved, for which he would win the 1903 Nobel Prize in Chemistry. Arrhenius’s explanation was that in forming a solution, the salt disassociates into charged particles that Michael Faraday had given the name ions (after a suggestion by William Whewell (1794-1866), cf. Laura J. Snyder, *The Philosophical Breakfast Club: Four Remarkable Friends Who Transformed Science and Changed the World* (Crown, 2012)) many years earlier. Faraday’s belief had been that ions were produced in the process of electrolysis, that is, an external direct current source of electricity was necessary to form ions. Arrhenius proposed that, even in the absence of an electric current, aqueous solutions of salts contained ions. He thus proposed that chemical reactions in solution were reactions between ions.

The dissertation did not impress the professors at Uppsala, but Arrhenius sent it to a number of scientists in Europe who were developing the new science of physical chemistry, such as Rudolf Clausius, Wilhelm Ostwald, and Jacobus Henricus van’t Hoff. They were far more impressed, and Ostwald even came to Uppsala to persuade Arrhenius to join his research team. Arrhenius declined,

きでも塩の水溶液はイオンを含んでいる。

1887年アムステルダムに van't Hoff を訪れて Arrhenius は van't Hof の浸透圧 (→19.13) の式

$$\pi = icRT \quad (26.1)$$

に現れる i は電離によって影響されることに気づいた³⁸⁰。

こうして、電解質溶液中では実際に電離でイオンが生じていることが示された。しかし、すべての電解質が完全に電離するわけではない。完全に独立なイオンに電離する電解質は強電解質 *strong electrolytes*, そうでない電解質は弱電解質 *weak electrolytes* (→26.21) と呼ばれる。

26.3 Faraday の電気分解の法則

Daniell 電池 (→26.34) では、亜鉛電極において、金属中に電子を残してイオン化が生じる。銅電極では銅のカチオンが電極から電子を奪って電氣的に中性化して金属銅が析出する。こうして、(電池としての) 亜鉛電極は電子を生じマイナス極になるのに対して、銅電極は電子のシンクとしてプラス極になる。

幸いにもこの電池の中で生じている反応は (実践的に) 可逆である³⁸¹。亜鉛電極に対して銅電極に十分なプラスの電位差を与えると、反応を逆向きに駆動でき亜鉛電極に亜鉛の金属が析出する。先に A.16 で見たように、析出した亜鉛の量を測定することで、Faraday などはある過程に参与している電気の総量を測ることができた。

この分野での経験事実の集積は Faraday の電気分解の法則 Faraday's Law of Electrolysis にまとめられた:³⁸²

Faraday の電気分解の第一法則: 電気分解において反応進行度 (→25.8) ξ の変化量 $\Delta\xi$ は電解質を通過した総電気量 Q に正比例する。

however, as he preferred to stay in Sweden-Norway for a while (his father was very ill and would die in 1885) and had received an appointment at Uppsala.

³⁸⁰しかし、Wikipedia van't Hoff (https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobus_Henricus_van_%27t_Hoff) によれば “He worked on Svante Arrhenius's theory of the dissociation of electrolytes and in 1889 provided physical justification for the Arrhenius equation”.

³⁸¹不可逆電池 世の中には可逆電池といわれるものと不可逆電池といわれるものがあるが、違いは熱力学ではなく純粋に実用レベルの話だ。すべての電池反応は化学反応だから逆行する反応も原理的には可能という意味で可逆である。しかし、実際には、たとえば、金属が酸化されて非晶質に化けて、つながった金属相に還元後に容易に戻れないなどということが起こり、実装された電池を蓄電池に使うことが非現実的であったり危険であったりする。そのようなとき電池は不可逆電池であると言われる。

³⁸²このまとめは、アメリカの高校の教科書に見られる記述を標準的術語で言い直したものである。

Faraday の電気分解の第二法則: この電気量 Q は電極に析出した金属のモル数に正比例する。

以上を式にまとめると, $\Delta\xi$ をモル数を単位に, Q を C (クーロン) を単位にして測定すれば

$$\Delta\xi = \frac{Q}{F} \quad (26.2)$$

と書ける. ここで F は Faraday 定数 *Faraday's constant* ($= e \times N_A = 96485.3321$ C/mol) である. ただし, e は電気素量 $1.60217663 \times 10^{-19}$ C, N_A は Avogadro 定数 $6.02214076 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$.

26.4 電気化学的反応は酸化還元反応を実現する

4.3 に化学の三つの原理を述べた. その中の (III) は 26.3 に出てきたような単純な電解反応のみならず任意の化学反応を酸化還元反応として実現できることを述べている.

電子を得ることを還元 *reduction*, 電子を失うことを酸化 *oxidation* と呼んだことを思い起こそう. 理論的には共有結合を切ることでイオンを生成しうるから, 原理的にはどんな反応も電子のやりとり, つまり電気化学で実現できるはずである.

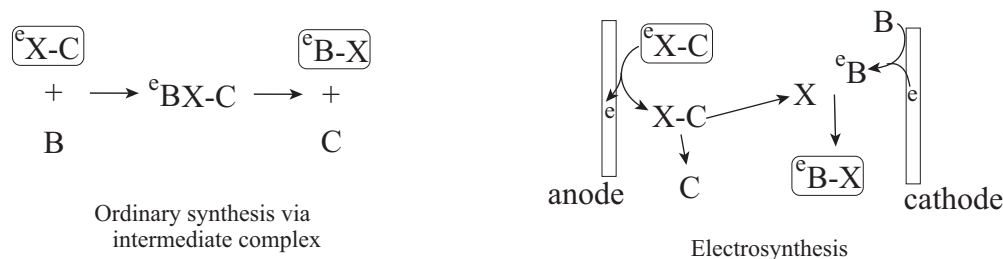


Figure 26.1: 通常の合成と電解合成. 'e' は単一の電子を表す. 通常の合成では例えば中間体としてできるコンプレックスの中で一つの電子が eA から B へと移動し, その結果 A (実は, $X-C$) が不安定化し, 引き続いて C の放出が起こる. 他方, 電解合成では, アノード (\rightarrow 26.5) がそこに吸着している eA から電子を引き抜く. この結果 A の不安定化が起こりその分解を引き起こす. 結果として生じた (普通, 正に帯電した) X はカソード (\rightarrow 26.5) に移動する. カソードでは B が電子を獲得して X と反応できるようになり eD を生成する.

例として, A が酸化され B が還元され, その結果 $C + D$ ができる反応 $A + B \rightarrow C + D$ を考えよう (\rightarrow 図 26.1). この反応をより立ち入った形 $X-C + B \rightarrow X-B + C$ と書くことにしよう: A は実際には $X-C$ であり, D は $X-B$ であるとする. ここで

A から (実際には X から) 電子が抜かれ, B へと移される. 通常の合成反応ならば, そのメカニズムは次のようなものだろう: 中間複合体 eAB では eX に局在している電子は B によって引き抜かれ, これが X-C の結合を切断することとなり, X は eB に引き渡されて eD が生成する.

典型的な電気化学反応としては, この反応は次のメカニズムによると考えるのが自然だ: アノードによって eA から電子が引き抜かれ (\rightarrow 26.5), これは C を残して (正に帯電した) X の放出を引き起こす. X はカソード (\rightarrow 26.5) に移動し, カソードから電子をもらって eB となった B と反応して ${}^eB-X = {}^eD$ を生成する.

これと似た具体的例: “ ${}^eA \rightarrow A$, ついで $A + B \rightarrow D$, 最終的に eD の生成” が図 26.2 にある³⁸³.

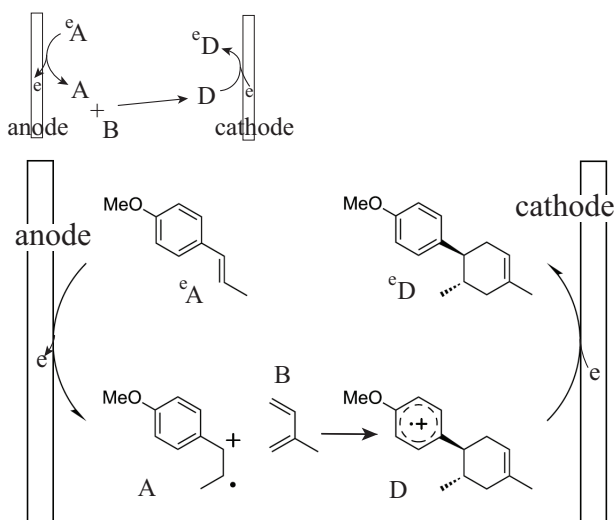


Figure 26.2: 電解合成 ${}^eA + B \rightarrow {}^eD$ の例. Y. Imada, Y. Okada and K. Chiba, Investigating radical cation chain processes in the electrocatalytic Diels-Alder reaction, Beilstein J. Org. Chem., 14, 642 (2018) の図 1 に基づく. A: *trans*-アネトール, B: イソプレン, そして D が Diels-Alder 付加物. 電位差 1 V が使われた.

26.5 電極の名称

26.4. ですすでに見たように, 電気化学では二つの電極が必要である. 「正方向の反応」(要するに目的の反応)が生じるとき, 陽イオン(カチオン)が近づいて行く電極をカソード *cathode*, 陰イオン(アニオン)が近づいて行く電極をアノード *anode* という.

図 26.3 に見るように, 外部から見て, 電流が流れ込む方の電極は常にアノードで

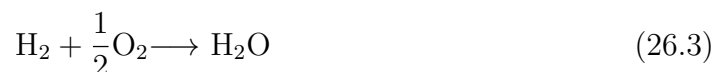
³⁸³ただし, この Diels-Alder 反応の例では, 電極をただの触媒とする電気化学的でない通常の合成反応も並行して生じるので, D の収率と消費された電気の間的一对一関係は成立しない.

あり、電流が出て行く方がカソードである。

電池(放電過程)の陽極(正極, プラス極)はカソードであり、電気分解(電解過程)で電流が入って行く電極は陽極(プラス極)と呼ばれるが、アノードである。プラスマイナス極は静電的な電位の高低で定義されているのでカソード, アノードとはまったく別の概念である。電気化学や熱力学ではプラスマイナスはややこしくなりうるから使わないほうがいい³⁸⁴。

26.6 水素燃料電池と水の電気分解

電気化学が熱力学にとって枢要であることを例示するために、水素燃料電池とその逆操作である水の電解(A.17に見たようにHelmholtzもこれを取り上げている)をみよう。



は、普通には、はなはだ生成系側に偏った反応であり、水素, 酸素, 水蒸気がバランスよく混ざった平衡気体など望むべくもない。しかし、水素燃料電池を図26.3の左にあるように構成して、大きな電気抵抗を両端子間につけると、好きなだけ反応をゆっくりさせることが可能になる。

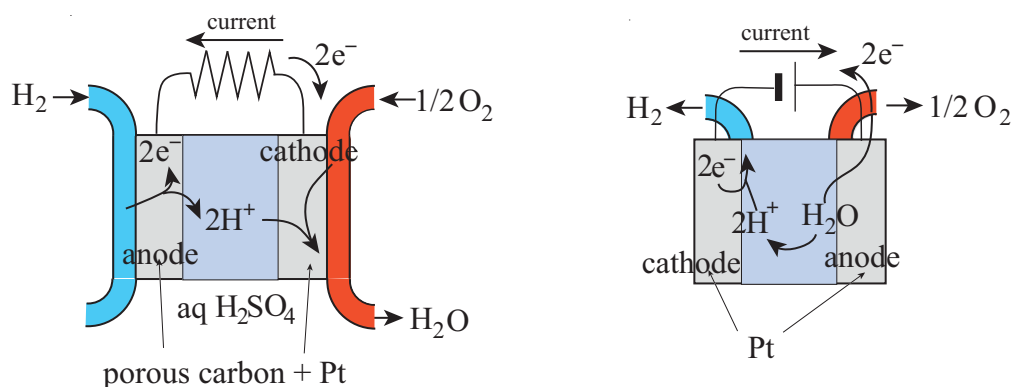


Figure 26.3: 左: 水素燃料電池; 右: 水の電解

図 26.3 左: 水素燃料電池; 右: 水の電解.

左: 白金電極に吸着した水素分子は電子を失って H_3O^+ として溶液中に入る。他方の電極では、このイオンは電子を獲得して(多分)は金属表面に吸着した「発生機の水素」となり、そこで酸素と反応し

³⁸⁴アメリカの高校では次のように憶える: “RED CAT: REDUction はいつでも CATHode で生じる。” “AN OX: OXidation はいつも ANode で生じる。”

て水を生成する。反応 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の平衡は著しく右によっているので、化学平衡に到達するまで、電子はアノードから外部回路を流れてカソードに流れることができる（つまり、カソードからアノードへと外部回路を流れて電流が流れる）。この電流は電気的工作をすることができる。しかし、この過程は準静的過程ではない。

右: 水の電解。左に示した電流の方向を外部電圧によって、この図にあるように、反転できれば、反応 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ は逆に進行する。外部電圧を注意深く制御すれば、反応を準静的に進行させることが可能になる。従って、 $-\Delta G = W$ を満たす可逆準静的仕事を電池から取り出せることとなる。

図 26.3 の左に示した電流の方向を外部電圧によって反転できるから、外部電圧を電流反転ギリギリの閾値 (今の場合 $|\Delta G|/2F$) におけば反応は平衡に保たれることとなる。

燃料電池の端子間に大きな抵抗をつけるとこの化学反応はいくらでもゆっくり進行するようになるが、これは準静的過程ではない。 ΔG を変えていないからだ (今の場合 $\Delta G \ll 0$)。つまり、このゆっくりなった過程は魔法瓶の中身が冷える過程やボンベにある小さな穴から気体が漏れるのと同じたちの現象である。

電気化学の重要な利点は電極間の電位差を図 26.3 右にあるように外から制御できることだ。これは原系と生成系の自由エネルギー差を可変にできるということである。さらに、化学エネルギーを直接的に仕事に変えることができることも重要である。今まで繰り返し強調してきたように (A.16, A.18, 17.3 参照)、電気化学は熱力学にとって原理的に重要であることがわかる。

26.7 電気化学的系の実像³⁸⁵

平衡熱力学が目的なので、電極で生じている具体的な過程の詳細に立ち入る必要はない。しかし、印加された電位差が電流を生じそれがイオンを電極へと駆動しそこで反応が生じるというような全く因果の逆立ちした間違っただけの理解を払拭するために、少しは詳しいことを見なくてはならない。

図 26.2 に示してあるように二つの電極が系に埋め込まれている。負に帯電した化学種がそれに向かって移動するアノードと正に帯電した化学種がそれに向かうカソードである。

最も重要な事実は電極間の電位差がある閾値より下では反応も生じなければ電流

³⁸⁵この講義で電気化学についての批判的コメントは、主に、渡辺 正、金村聖志、増田秀樹、渡辺正義「電気化学」(丸善出版, 2001)に準拠する。

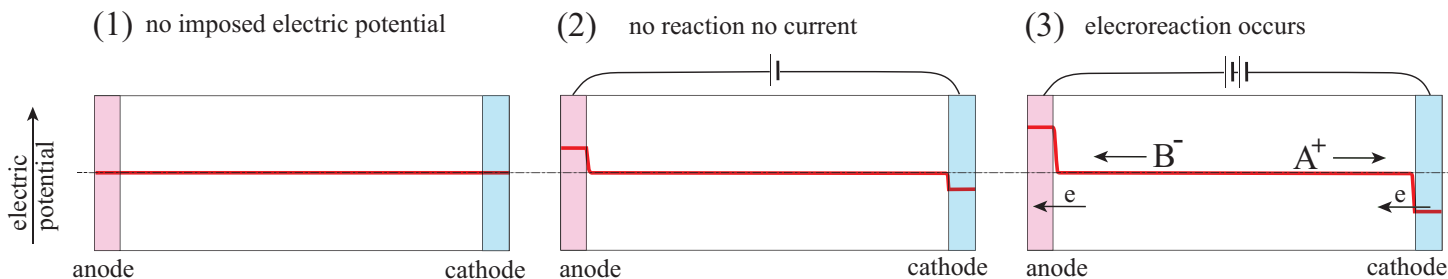


Figure 26.4: 異なる電位差を印加された電気化学反応槽: (1)-(3) については本文をみよ。

も流れないということだ。これは図 26.4 の (1)-(2) に対応している。系に生じることは、本質的に、電極と電解質溶液の間にできたコンデンサが充電される過程である。図 26.4 にあるように電極と電解質溶液の間で電位は急激に変わる。溶液はイオンを含むがバルク相にはほとんど電場はかかっていないのでイオンが電場で駆動されることはない。

図 26.4 の (3) にあるように電位差が還元電位を超えると電気化学反応が進行し始め電流も流れ始める。

A がアノードの近くで酸化されそこにカチオン A^+ が溜まり始める。同様に、カソードの近くで B が還元されその近くにアニオン B^- が溜まり始める。これらの過剰な電荷はそれぞれの電極を (拡散過程によって) 去り始め、図 26.4 の (3) に示されているように、電流が流れ始める。(2) と (3) の間の閾値電位差では、調べている化学反応は平衡状態にあり、その化学反応を可逆準静的に進行させることができる。

電流は電気化学反応が電極で生じるときにだけ流れることに注意。電流が流れるから反応が生じるのではないのだ。

上で、電極と電解質溶液の間にできるコンデンサに言及したが、現実にはこれは電気二重層でありその厚さは 1 nm 程度である。したがって、電子は電極と電解質溶液の間のギャップを越えて電極から適当な化学物質へと授受されうることとなる。1 nm 程度のギャップに 1 V 程度の電圧がかかるから、そこでの電場は非常に強いものであることに注意。

26.8 正負電荷不均衡の効果

イオンは電荷を持っているから、その (自由) エネルギーはそれが置かれた場所の電位によらざるを得ない。さらに、電気化学を利用するためには、系のある部分が異なる電位にあるのが普通だろう。 E を電場、 ρ を電荷密度、そして ϵ を媒体の誘電率とすると、 $\text{div} E = \rho/\epsilon$ (\rightarrow (B.24)) だから、正負電荷の不均衡がなくてはならない。

Avogadro 定数だけの電気素量を持つ全電荷は Faraday 定数 *Faraday constant* と呼ばれ $F = N_A e = 0.96487 \times 10^5 \text{ C/mol}$ である。もしも半径 1cm の球面上で 10^{-10} だけ正負電荷が不均衡になれば、その電位は無限遠点に対して 8.6 MV になる。この意味することは、化学的手段で検知できるよりもはるかに微量のイオンが通常の実験室では実現できそうにないような高電圧を生じうるということである。

26.9 電気的中性

26.8 の数値例が示したことは電位差がかなりあったとしてもそれに伴う電荷の不均衡は微々たるものということだ。つまり、非常に高い精度でバルク相は電気的に中性である。イオン種 i の電荷を (要素電荷 *elementary charge* $e = 1.60217663 \times 10^{-19} \text{ C}$ を単位にして) z_i , そして N_i でそのモル数を表すことにする。そうするといかなるバルク相でも、極めてよい近似で、

$$\sum_i z_i N_i = 0 \quad (26.4)$$

である。

26.10 化学組成が同一の相と化学ポテンシャル³⁸⁶

26.8 で議論したように、化学組成を変えることなく相の電位を変えることで生じる化学反応に影響を与えることができる。たとえば、1 g の銅を含む二つの球の電位差が 200 V だとすると、片方が他方よりも $2 \times 10^{-14} \text{ g}$ だけ余計に銅イオンを含むことになる。

したがって、化学組成が事実上完全に一致しているが電位だけは違う相を考えることが許される。つまり、化学ポテンシャルは組成と電位に別々に独立に依存しなくてはならない。言い換えると、閉じた系の電位を $\Delta\phi$ だけ変えると、電荷 z_i を持ったイオン i の化学ポテンシャルは

$$\Delta\mu_i = z_i F \Delta\phi \quad (26.5)$$

だけ変化する。

この事実を強調するためにイオン種の化学ポテンシャルはしばしば電気化学ポテンシャル *electrochemical potential* と呼ばれる³⁸⁷。しかし、化学ポテンシャルの定義

³⁸⁶このユニットは Guggenheim の説明によっている。

³⁸⁷この呼称は J. Guggenheim, "Studies of cells with liquid-liquid junctions. II" J. Phys. Chem., **23**, 842 (1929) で導入された。

17.7によれば、これこそが電場が存在する条件下での本当の化学ポテンシャルであることを忘れてはいけない。伝統的に電気化学ポテンシャルと呼ばれていようと、化学ポテンシャルはこの一つしかない。

(26.5)は化学ポテンシャルは一般に次の形にかけけることを意味する:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log a_i + z_i F \phi. \quad (26.6)$$

ここで、はじめの二項は普通の‘電気化学的でない’化学ポテンシャルなので、普通の化学ポテンシャル $\mu_i^{non} = \mu_i^\ominus + RT \log a_i$ と電位に依存する項 $z_i F \phi$ の和として電気化学ポテンシャルは書かれるように見えるが、上で注意したように、(26.6) 一体で化学ポテンシャルなのだ。実際、 μ を μ^{non} と $zF\phi$ に一義的に分割することは、 ϕ の値に絶対的な意味がないから、不可能である³⁸⁸。

26.11 電子の化学ポテンシャル

26.3に見たように、電子も化学種として扱うのが都合がいい。

金属が水溶液中にイオン化して溶け出すとき電子は分けられて金属相に残る。二つの金属が電氣的に接続され電流が流れないとするとその間には電子の交換に関する平衡条件が成り立っているはずである。そこで、相 α にある電子の化学ポテンシャル *chemical potential of electrons* μ_e^α を導入するのが便利だ。

もしも、二種類の金属 α と β が接触し平衡にある (つまり、電流が流れない) ならば、次の等式が成り立つ:

$$\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta. \quad (26.7)$$

もしも、同じ金属 α でできている金属片 A および B が、それぞれ、異なった電位 ϕ^A および ϕ^B にあるが他の条件は同じであるとしよう。そのときは (図 26.5 参照), (26.5) は

$$\mu_e^{\alpha A} - \mu_e^{\alpha B} = -F(\phi^A - \phi^B) \quad (26.8)$$

を意味する。ここで負号がついているのは電子の電荷は負だからだ。

図 26.5 接触した金属と電位差

金属 α, β, γ は異なった金属とする。 A および B にある α でできた金属片は互いに絶縁されているが、一種類の金属 (たとえば α) でできた電線で電池に繋がれている。金属 β は A にある金属 α と電氣的に接している。金属 γ は B にある金属 α と電氣的に接している。 $A\alpha$ と $B\alpha$ の Galvani 電位差

³⁸⁸しかし、化学ポテンシャルの差は $\Delta\mu^{non}$ と $zF\Delta\phi$ に一義的に分割できる。

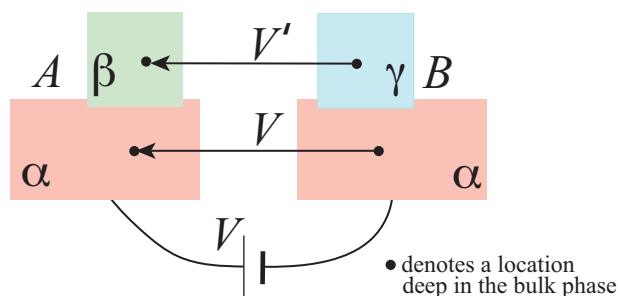


Figure 26.5: 接触した金属と電位差

(→26.13) は V であり, それらの間の測定可能な Volta 電位差 (→26.13) と一致する. 電位差 V' は $A\beta$ と $B\gamma$ の間の Galvani 電位差であるが, 金属の表面電位 χ (→26.12) のために測定できない.

もしも, 図 26.5 にあるように, β でできた金属片が A にある α 金属片と電氣的に接していて, 別の γ でできた金属片が B にある α 金属片と電氣的に接しているならば, (26.7) は

$$\mu_e^{\alpha A} - \mu_e^{\alpha B} = \mu_e^{\beta A} - \mu_e^{\gamma B} = -F(\phi^A - \phi^B). \quad (26.9)$$

を意味する.

しかし, 二つの異なった金属間の電位差は測定できない. (26.13) からこの理由は明らかになる. Gibbs は 1899 年にすでに電極に接続した同じ金属でできた端子間の電位差のみが純粋に電磁気学的に測定できることを指摘していた.

26.12 電子の化学ポテンシャル再考

基礎物理の立場から 26.11 で見た電子の化学ポテンシャルを見直そう.

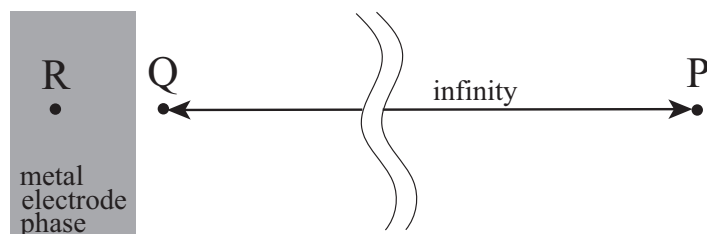


Figure 26.6: 電子の化学ポテンシャル

定義から (図 26.6 参照), 電子の化学ポテンシャルは 1 モルの電子を無限遠点 P から十分金属相の内部にある点 R まで持ってくるために必要な可逆仕事である. この過程を二つの部分に分ける: P から鏡像力を無視していい Q まで, と Q から R であ

る。Q は表面から $1 \mu\text{m}$ くらいのところだ³⁸⁹。1 モルの電子を P から Q に運ぶために十分な仕事は (電子の電荷は負なので (26.10) の右辺の前に $-$ をつけなくてはならない)

$$W_1 = -F\psi^{\text{M}} \quad (26.10)$$

である。ここで ψ^{M} は外部ポテンシャル *outer potential* (あるいは Volta 電位 *Volta potential*) と言われる。Gibbs が指摘したのは (\rightarrow (26.9)) 外部電位差だけが測定できるということだった。

他方、1 モルの電子を Q から R に運ぶのに要する仕事は、結晶構造が非一様であることからの寄与である表面電位 χ^{M} に打ち勝つ仕事と、結晶構造の再編成に帰せられる化学ポテンシャル μ_e^{nonM} からなる:

$$W_2 = \mu_e^{\text{nonM}} - F\chi^{\text{M}}. \quad (26.11)$$

こうして電子の化学ポテンシャルは

$$\mu_e^{\text{M}} = \mu_e^{\text{nonM}} - F\phi^{\text{M}} \quad (26.12)$$

と書ける。ここで

$$\phi^{\text{M}} = \psi^{\text{M}} + \chi^{\text{M}} \quad (26.13)$$

は金属相 M の内部ポテンシャル *inner potential* (あるいは Galvani 電位 *Galvani potential*) である。

μ_e^{nonM} は測定できないので、 χ^{M} も測定できない。

26.13 Volta 電位と Galvani 電位の差: まとめ

二相を比べるとき、その外部電位の差は Volta 電位差 *Volta potential difference*, 内部電位の差は Galvani 電位差 *Galvani potential difference* と呼ばれる (図 26.7).

われわれに測定できるのは同じ相内の二点間の電位差のみである; 物質の詳細に依存する表面電位が測定できないからだ。つまり、Volta 電位差しか測れない (\rightarrow 26.11).

26.14 塩の化学ポテンシャル

絶縁された容器 A と B に同一の溶液 α が入っている (図 26.8)。それぞれに銀の電線

³⁸⁹ 鏡像電位は $e/4\pi\epsilon_0 a = 3.6 \times 10^{-9}/a$ V で与えられるので、 $a \sim 1 \mu\text{m}$ でも 4 mV くらいでまだ小さい。

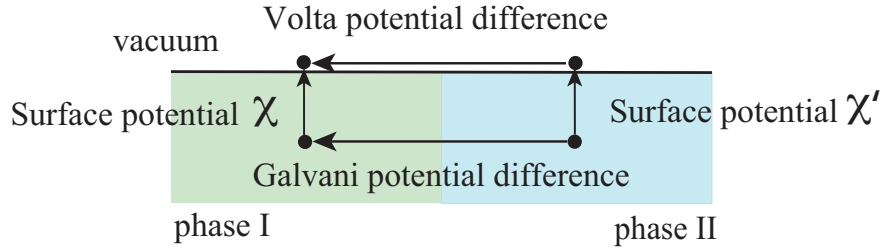


Figure 26.7: Galvani および Volta 電位差; 後者のみが測定できる

(相 β) が浸かっている銀イオンをやり取りできるとすると、平衡状態では、

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta A}, \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta B} \quad (26.14)$$

でなくてはならない。よって (\rightarrow 26.10),

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta A} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta B} = F(\phi_A - \phi_B) \quad (26.15)$$

が得られる。

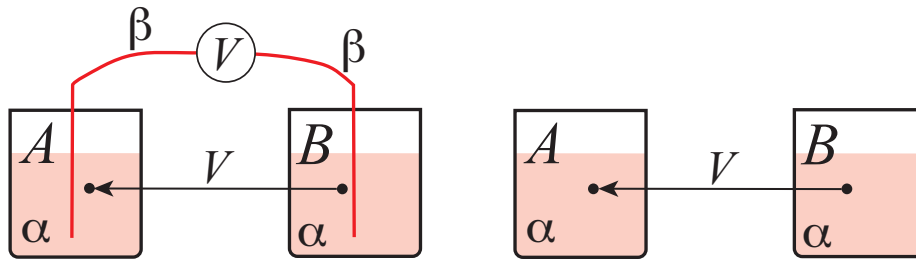


Figure 26.8: 絶縁された容器に入った同一の溶液

Fig. 26.8 絶縁された容器

絶縁された容器 A と B に同一の溶液 α が入っている。ここで電線 β が取り除かれるだけ (左から右), ならば (26.15) は成立し続けるだろう。

もしも銀イオンを含む相 α が硝酸イオンを含んで電氣的に中性であるとする、

$$\mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha A} - \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha B} = -F(\phi_A - \phi_B) \quad (26.16)$$

も成り立つ。(26.15) と (26.16) を足し合わせると

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} + \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha A} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} + \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha B} \quad (26.17)$$

が得られる。そこで、塩 (硝酸銀) の化学ポテンシャルを次のようなものとして議論できる:

$$\mu_{\text{AgNO}_3} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{NO}_3^-}. \quad (26.18)$$

これは、当然ながら、電位とは無関係である。

26.15 希薄な電解質の化学ポテンシャル³⁹⁰

電解質 Y の化学式は次のように表現できるだろう:

$$Y = A_{\nu_a} B_{\nu_b} \cdots X_{\nu_x} \cdots. \quad (26.19)$$

ここで、A, B, ... は Y のイオン成分であり ν_a, ν_b, \dots は Y の組成を表現する化学量論的係数である。イオン種 X は電荷 z_x を持つとする。Y は電気的に中性なので

$$\sum \nu_x z_x = 0. \quad (26.20)$$

イオン X の化学ポテンシャルを次のように書こう:

$$\mu_x = \mu_x^\ominus(T, P) + RT \log \gamma_x m_x. \quad (26.21)$$

ここでイオン成分 x について考えている溶液の中で、 γ_x は活量係数であり、 m_x はモル濃度 (mol/liter³⁹¹) である。基準状態[⊖] は

$$\mu_x^\ominus = \lim_{m_k \rightarrow 0} (\mu_k - RT \log m_k) \quad (26.22)$$

のように決める。電解質 Y の化学ポテンシャルの一般式に従って

$$\mu_y = \sum_x \nu_x \mu_x = RT \sum_x \nu_x \log \gamma_x m_x + \mu_y^\ominus \quad (26.23)$$

である。ここで

$$\mu_y^\ominus = \sum_x \nu_x \mu_x^\ominus \quad (26.24)$$

とおいた。

26.16 対数平均による表現

(26.23) を次のように書き換える:

$$\mu_y = \mu_y^\ominus + RT \sum_x \nu_x \log \gamma_x m_x \quad (26.25)$$

$$= \mu_y^\ominus + RT \log \left[\prod_x (\gamma_x m_x)^{\nu_x} \right] \quad (26.26)$$

$$= \mu_y^\ominus + RT \nu_y \log \left[\prod_x (\gamma_x m_x)^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}. \quad (26.27)$$

³⁹⁰ この項目は Kirkwood-Oppenheim p 189-から取った。

³⁹¹ しかし、質量濃度 mass concentration mol/kg もよく使われる。希薄水溶液ではモル濃度とほとんど数値的に一致する。

ただし,

$$\nu_y = \sum_x \nu_x \quad (26.28)$$

とおいた. 次のような対数平均を導入すると,

$$\gamma_{\pm}^y = \left[\prod_x \gamma_x^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}, \quad m_{\pm}^y = \left[\prod_x m_x^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}, \quad (26.29)$$

(26.27) は

$$\mu_y = \mu_y^{\ominus}(T, P) + \nu_y RT \log(\gamma_{\pm}^y m_{\pm}^y) \quad (26.30)$$

となる. ただし, 物質 '1' が溶媒 (水) を意味するとして

$$\mu_y^{\ominus} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\mu_y - \nu_y RT \log m_{\pm}^y] \quad (26.31)$$

である. この極限は μ_y/ν_y が³⁹², $M'_y = M_y/\nu_y$ g あたりの電解質 Y の部分自由エネルギーに一致するなら, 存在する. ここを満たすとする (つまり, M'_y は Y のイオン当量グラムである). 単一の電解質, あるいは共通イオンのない電解質の混合物については M/M' は一定である. 例: NaCl については

$$m_{\pm}^{\text{NaCl}} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+})^{1/2} = m_{\text{NaCl}}. \quad (26.32)$$

$M' = 29$, $M = 58$ なので, $\nu = 2$ ³⁹².

26.17 対数平均は操作的な量ではない

それぞれの γ_x は測定できないので, (26.29) に現れる γ_{\pm} は操作的な量ではない. (26.30) は μ_y , μ_y^{\ominus} および計算可能な m_{\pm}^y を使った γ_{\pm}^y の定義を与える式とみなせる. (26.29) に至る議論は使われている概念の理解のための議論である.

強電解質については, γ_{\pm} は濃度にゆっくりしか依存せず, 希薄溶液では 1 に近づく.

26.18 希薄溶液近似

(26.30) の希薄溶液極限で成り立つ近似はしばしば役にたつ:

$$\mu_y = \mu_i^{\ominus}(T, P) + \nu_y RT \log m_{\pm}^y. \quad (26.36)$$

³⁹²対数平均は塩の混合物についても定義できる.

例: NaCl + BaCl₂.

$$m_{\pm}^{\text{NaCl}} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+})^{1/2} = [(m_{\text{NaCl}} + 2m_{\text{BaCl}_2}) m_{\text{NaCl}}]^{1/2}, \quad (26.33)$$

$$m_{\pm}^{\text{BaCl}_2} = (m_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Ba}^{2+}})^{1/3} = [(m_{\text{NaCl}} + 2m_{\text{BaCl}_2})^2 m_{\text{BaCl}_2}]^{1/3}. \quad (26.34)$$

この場合でも

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{BaCl}_2}} = C \neq 0 \quad (26.35)$$

が有限ならば, (26.31) の極限は存在する.

基本的な定性的な理解のための法則はこの式から導かれる。

溶解度積の規則: 相 α は Y を含む溶液, 相 β は Y の純粋固体とする. この二つの層の間の平衡条件は

$$\mu_y^\alpha = \mu_y^\beta(T, P) \quad (26.37)$$

である. $\mu_y^\alpha = \mu_y$ とおくと,

$$\mu_y^\ominus(T, P) + RT \log m_\pm^y = \mu_y^\beta(T, P). \quad (26.38)$$

したがって,

$$m_\pm^y = \left(\prod m_x^{\nu_x} \right)^{1/\nu_y} \quad (26.39)$$

から

$$\prod m_x^{\nu_x} = \exp \left[\frac{\mu_y^\beta(T, P) - \mu_y^\ominus(T, P)}{RT} \right] = K(T, P) \quad (26.40)$$

が得られる. これを溶解度積の規則 *solubility product rule* という.

この近似的結果が例えば食塩の希薄溶液によく合うことは, 食塩が Na^+ イオンと Cl^- イオンとに実際に解離しているという仮説を支持する強力な証拠である³⁹³.

26.19 弱電解質

もしも電解質がその成分イオンに完全に乖離しないとき $m_\pm = m$ は成り立たない. そこで, 強電解質についての式 (26.30) は使えない; 次のように定義された解離定数 K が必要になる:

$$\gamma_\pm m_\pm = K(T, P)\gamma. \quad (26.41)$$

この式に非電解質の表現を使うと

$$\mu = \mu^\ominus(T, P) + RT \log(\gamma m) \quad (26.42)$$

なので, 次の極限

$$\lim_{m \rightarrow 0} [\mu - RT \log m] \quad (26.43)$$

は存在しない. つまり, γ は希薄極限で 1 ではない. 強電解質の定式化も非電解質の定式化もとも濃度の全域では使えないということだ.

そこで, 通常やり方は, 解離を化学平衡として扱うことである. 反応進行度に相当するイオン化の程度 α (を導入して

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+} + \mu_{B^-} \quad (26.44)$$

で解離平衡を扱うこととなる.

26.20 共通溶媒の希薄溶液

溶液中のイオン i の化学ポテンシャルを次のように書こう.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log m_i + RT \log \gamma_i + z_i F \phi. \quad (26.45)$$

ここで μ_i^\ominus は相の電気的な状態によらないとし, ϕ は相の電位 (Galvani 電位 → 26.13) である. そうすると, 相 A と B での差は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = \mu_i^{\ominus B} - \mu_i^{\ominus A} + RT \log(m_i^B/m_i^A) + RT \log(\gamma_i^B/\gamma_i^A) + z_i F(\phi^B - \phi^A). \quad (26.46)$$

³⁹³Debye-Hückel 理論は $m < 0.05$ について $\gamma_\pm \sim 1$ を保証する.

いくつかの場合を考えよう:

(1) 二つの相が同じ化学組成を持っている場合

$$\mu_i^{\ominus A} = \mu_i^{\ominus B}, m_i^A = m_i^B, \gamma_i^A = \gamma_i^B. \quad (26.47)$$

だから, (26.46) は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = z_i F(\phi^B - \phi^A) \quad (26.48)$$

になる. この場合, 左辺にはいつも意味があり, Galvani 電位差 $\phi^B - \phi^A$ が測定できる (Gibbs が指摘したように →26.11).

(2) 反対の場合; 二つの相は異なっているとす. この場合は $z_i F(\phi^B - \phi^A)$ と $\mu_i^{\ominus B} - \mu_i^{\ominus A}$ の和を分離する術はない.

(3) 同じ溶媒中の異なった組成の場合: この場合,

$$\mu_i^{\ominus A} = \mu_i^{\ominus B}, \quad (26.49)$$

であるから, (26.46) は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = RT \log(m_i^B/m_i^A) + RT \log(\gamma_i^B/\gamma_i^A) + z_i F(\phi^B - \phi^A) \quad (26.50)$$

になる. $\mu_i^B - \mu_i^A$ には意味があるから, $\phi^B - \phi^A$ が決められるか否かはわれわれの γ_i^B/γ_i^A についての知識に依存する. Debye-Hückel の極限法則が使えたとすならば, $\Delta\phi$ を決めることができる, そうでないときは決め得ない.

26.21 酸解離定数

HA を酸とする (たとえば, 酢酸は $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}$ として HAc). 次の反応



について, その平衡定数 (→25.23) K_{HA} は, 希薄溶液では, 溶媒の活動度は1なので,

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} \quad (26.52)$$

と書ける. この場合は, 特に, K_{HA} を HA の ‘水溶液中での’ 酸解離定数 *acidity constant* という. たとえば, 酢酸については, $K_{\text{HAc}} = 1.75 \times 10^{-5}$. 水中で完全には解離しない酸は弱酸 *weak acid* といわれ, K_{HA} は通常, 酢酸のように, 1 より小さい. 強酸では K_{HA} は莫大でありうる. たとえば HI, では 10^9 以上. 塩酸ではおよそ 10^8 である.

26.22 水のイオン化

水の分子は次のような反応をする:



この反応の平衡定数 K_W は

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = K_W \quad (26.54)$$

とかけ、この場合 K_W は水のイオン積 *ionization product* と呼ばれ、ほぼ 10^{-14} である。これは $a \approx 10^{-7}$ という事³⁹⁴なので、 a はほとんどモル濃度に等しい。

次の反応



については、 K_{HA} を酸解離定数 (26.52) として

$$\frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} = K_W / K_{\text{HA}} \quad (26.56)$$

が得られる。

ここで H_3O^+ を HA とみなして、その‘水溶液中の’酸解離定数 (26.52) を求めると

$$K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = a_{\text{H}_2\text{O}} \approx m_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 55 \quad (26.57)$$

となる³⁹⁵。この解釈に立って、(26.51) の平衡定数 K を計算すると

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{HA}}} = \frac{K_{\text{HA}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (26.58)$$

これから、水の中には H_3O^+ より十分強い酸 (分子あるいはイオン) は解離せずには存在できないことがわかる。たとえば塩酸はほぼ完全に H_3O^+ と Cl^- に解離する。

同様に、 OH^- よりも強い塩基は水中にそのままでは存在しない。たとえば O^{2-} や NH_2^- が例である。

26.23 pH

溶液の pH pH は次のように定義される:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}. \quad (26.59)$$

したがって、イオン積 (→26.22) から見て、純粋の pH は ≈ 7 である。すぐ見るように、還元電位の原点は上の式に依存する水素電極を使って決められるので、純粋

³⁹⁴これは純水の pH が 7 であることを意味する。26.23 を見よ。

³⁹⁵この計算は、多少不親切あるいは説明不足であるが、溶媒としての水の活量は 1 であるから、(26.52) では分子に水の活量は現れない。今の場合、分母にある水の活量は溶媒としての水のそれではないことに注意。溶質として考えているのである。そこで、‘水溶液中の’と断つてある。

に電気化学的手段で溶液中の水素イオンの活動度を定めることはできない。

水素イオンのモル濃度が既知の水溶液を作ることはできる (たとえば純粋の HCl を使って) が, その活動度を直接的に決める方法は存在しない. そこで 'IUPAC Gold Book' (Compendium of Chemical Terminology)³⁹⁶は次のことを明瞭に認める:

1. 活動度の計算は単一イオンの活量係数を含むので, pH を独立の実験で測定することはできない. したがって, 上の定義は概念的な定義にすぎない³⁹⁷. つまり, 定義は操作的でない.
2. 一次的な³⁹⁸pH 標準を確立するためには, すべての測定の結果とその誤差が完璧に追跡可能なことが保証されている「一次的測定方法」の概念の適用が要請される. 実験に出てくる変数を定める理論の限界は, 方法の不確かさの推定に含まれなくてはならない.

pH の一次的測定の方法は Harned 電池として知られている物質移動のない電池 (cell without transference) の使用を含む:



この電池の起電力の式を書き換えると

$$-\log_{10}[a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}] = \frac{E - E^\ominus}{(RT \log 10)/F} + \log_{10} m_{\text{Cl}^-} \quad (26.60)$$

が得られる. ここで m_{Cl^-} は塩素イオンの mol/kg で測った質量濃度である. この式の右辺にある量はすべて測定できる. γ_{Cl^-} の値は Debye-Hückel 理論に基づいて計算することにする (これを Bates-Guggenheim の規約という). ここに説明された手続き込みならば pH の操作的定義が与えられたことになる.

26.24 平衡電極電位

電極反応は電極相 M と溶液相 S の境界で生じるので, 電極電位 *electrode potential* E は次のように定義される (→26.12)

$$E = \phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}}. \quad (26.61)$$

ここに ϕ^{X} は相 X の (Galvani) 電位 (→26.13) である. 図 26.4 を思い起こそう. 電気二重層にかかっている電圧が電極電位である.

³⁹⁶<https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04524>.

³⁹⁷pH は $p[\text{H}^+]$ ではないのだ. Christopher G. McCarty and Ed Vitz, pH Paradoxes: Demonstrating that it is not true that $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, Journal of Chemical Education **83**, 752 (2006) 参照.

³⁹⁸原文は primary. 基本的なというほどの意味.

ただ一種類の電極反応があり反応が平衡にあるとき, E は平衡電極電位 *equilibrium electrode potential* と言われる.

次の還元反応 (cf 26.4) を考えよう:



ここで O はある化学種の酸化形態, R はその還元形態とする. O および R の化学ポテンシャルは

$$\mu_O = \mu_O^{\ominus} + RT \log a_O + zF\phi^S, \quad (26.63)$$

$$\mu_R = \mu_R^{\ominus} + RT \log a_R + (z-n)F\phi^S \quad (26.64)$$

のように書かれる. 電子についてはその化学ポテンシャルは (26.12) で与えられる.

平衡状態では

$$\mu_O + n\mu_e^M = \mu_R. \quad (26.65)$$

すべての具体的な表式をこれに使うと

$$\mu_O^{\ominus} + RT \log a_O + zF\phi^S + n(\mu_e^M - F\phi^M) = \mu_R^{\ominus} + RT \log a_R + (z-n)F\phi^S \quad (26.66)$$

つまり,

$$nF(\phi^M - \phi^S) = \mu_O^{\ominus} + n\mu_e^M - \mu_R^{\ominus} + RT \log \frac{a_O}{a_R} = -\Delta G \quad (26.67)$$

が得られる. ここで ΔG は還元反応 (26.62) による Gibbs エネルギー変化である. よって,

$$E = \phi^M - \phi^S = -\frac{\mu_R^{\ominus} - \mu_O^{\ominus} - n\mu_e^M}{nF} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_O}{a_R} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (26.68)$$

ここで

$$E^{\ominus} = -\frac{\mu_R^{\ominus} - \mu_O^{\ominus} - n\mu_e^M}{nF} = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{nF} \quad (26.69)$$

とおくと,

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_O}{a_R} \quad (26.70)$$

が得られる. ここで E^{\ominus} は標準還元電位 *standard reduction potential* と呼ばれ, 上の公式は Nernst の式 *Nernst's equation* と呼ばれる³⁹⁹.

³⁹⁹還元電位はしばしば酸化還元電位 *redox potential* と呼ばれるが, この電位は還元反応による Gibbs エネルギーの変化に対応するので, 本書では「酸化還元電位」という言葉は絶対に使わない.

ここで、そしてまた下で見ると、 RT/F はしばしば現れる。室温 (298.15 K) においては

$$\frac{RT}{F} = \frac{k_B T}{e} = \frac{1.380649 \times 10^{-23} \times 298.15}{1.60217663 \times 10^{-19}} = 2.569258 \times 10^{-2} \text{ V} = 25.7 \text{ mV} \quad (26.71)$$

である。

26.24 の特別な場合は、電極を作っている金属の金属イオンが電極で還元されて析出する場合である：



この平衡電極電位は (金属固体の活動度は 1 である)

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (26.73)$$

となる。

これの変形は金属イオンが不溶性の塩として電極に固着する場合である：



固体の活動度は 1 なので

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}. \quad (26.75)$$

が得られる。

26.25 標準還元電位

26.24 からわかるように、もし標準生成 Gibbs エネルギー ΔG_f^\ominus を知っていれば、標準還元電位を求めることができる。

非イオニックな化学種については ΔG_f^\ominus をいかに求めるか **25.21** で触れた。イオン化学種については、(26.69) に示されているように、 E^\ominus は観測できない⁴⁰⁰電子の化学ポテンシャルを含んでいる。したがって、イオンの化学ポテンシャルを実験で測定することは不可能である。

しかし、二つの異なったイオン種の化学ポテンシャルの差は測定できる。たとえば、NaCl と KCl を比べると Na^+ と K^+ の還元電位の差は得られる。よって、実際的には、ある特定のイオンの酸化還元電位を 0 と便宜的に置くことが可能である。

そこで Nernst は水素イオンの還元反応



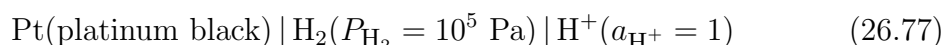
⁴⁰⁰ 本当に観測不可能なのか？原理的に不可能ということではないが、**26.12** に見たようにそれは表面電位に依存するので、電子を固体外部からその奥深くに動かさなくてはならず実験的に実現するのは極めて困難である。

の還元電位 (→26.26) を還元電位の基準点 (参照点) として利用することを提案した:

標準還元電位 *standard reduction potential* E_{red}^{\ominus} は標準状態で測定する. ここに標準状態とは $T = 298.15$ K で関与するすべてのイオン種の活動度が 1 ($a = 1$), すべての関与する気体の圧力は 1×10^5 Pa⁴⁰¹ で, 金属の活動度は 1 とする.

26.26 標準水素電極: SHE

ここまで議論してきた平衡電極電位は液相に対する電極の内部電位に関係しているので, 直接的に測定はできない. 実際的には, 標準電極と測定したい電極をつないで Galvani 電池 (→26.28) を構成することで相対的な電極電位を測定する. 標準電極としては Nernst は標準水素電極 *standard hydrogen electrode* (SHE):



を使うことを提案した. 電極反応は (26.76) にある. したがって, 水素イオンの標準還元電位は

$$E_{\text{SHE}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (26.78)$$

と書ける. ここで,

$$E^{\ominus} = -\frac{\mu_{\text{H}_2}^{\ominus} - 2\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - 2\mu_e^{\text{Pt}}}{2F} \quad (26.79)$$

である. 使われている水素ガスは標準状態 ($P = 1 \times 10^5$ Pa, $T = 298.15$ K) にある. (26.73) に従って,

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \quad (26.80)$$

となる. 還元電位の基準についての規約 (Guggenheim による) は, いかなる温度 T でも (26.76) において $E^{\ominus} = 0$ である, pH の定義は $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ ⁴⁰² であるから

$$E = -\frac{RT \log 10}{2F} \text{pH} \quad (= -0.0591 \text{ pH at } T = 298.15 \text{ K}). \quad (26.81)$$

多くの初等的な教科書で H^+ のモル濃度と活量 a_{H^+} は区別されていず, pH は $= -\log_{10}[\text{H}^+]$, と定義されているので, (26.76) の還元電位は 1M HCl 溶液を使った

⁴⁰¹現在では標準圧力は 1 atm (1.013 bar) ではない.

⁴⁰²https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode.

ときに $E = 0 \text{ V}$ とされている。しかし、これは IUPAC の定義ではない。正確に言う、プロトンの活量が 1 (つまり、 $\text{pH} = 0$) の水溶液に対して $E = 0$ なのである。

26.23 参照.

上記の還元電位の基準の定義をもっていろいろな物質 (イオン) の還元電位を決める。結果は [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)) にある表にまとめられている。

還元電位を測定する最も普通の方法は適当な電池を構成することである (→26.28)。

26.27 式量電位

標準還元電位の式は次のように書き直せる:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (26.82)$$

$$= E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \log \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}. \quad (26.83)$$

ここで、 $c_{\text{O}}/c_{\text{R}}$ は濃度比であり

$$E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log \frac{\gamma_{\text{O}}}{\gamma_{\text{R}}}. \quad (26.84)$$

$E^{\ominus'}$ は式量電位 *formal potential* と呼ばれる。

26.28 電気化学反応を実現する電池: Galvani 電池

(26.69) にある E^\ominus はそのあらわな表示に見るように μ_e を含んでいるので、測定はできない。そこで、電子の化学ポテンシャルが出てこないように酸化反応と還元反応を組み合わせた完全な化学反応にしなければならない。このような反応を実現するための装置は Galvani 電池 *Galvanic cell* と呼ばれる。これは化学エネルギーを仕事に変換する装置である。このゆえに、その存在は今までも強調してきたように、熱力学にとって根本的な重要性を持つ。

半電池 *half cell* は接触した二つの部分 M と S からなる系である。ただし、M は電子電導性を持ち S はイオン電導性を持つとする。電池は二つの半電池がイオン電導

性の部分で接している系のことである。半電池 E は次のように表現できる



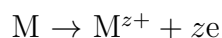
このとき電池 C は一般に次のように表現できる:



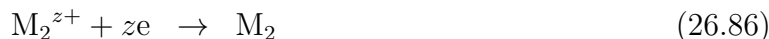
ここで、 \blacksquare は二つの半電池 E_1 と E_2 の接触を表しているが、これは通常の見方では、 \blacksquare を \parallel と書くときは、二つの異なるイオン電導相の接触を表す。そうでない場合は、 $|$ と書く。ここではこの区別をしたくないとき \blacksquare を使う。

26.29 電池の中での正の反応方向: IUPAC の規約

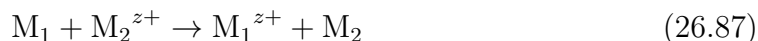
電池 C (\rightarrow 26.28) で生じる反応の正の方向は、正の電荷が 1 から 2 へ (電池の内部で左から右へ) 移動する方向で指定される。この正方向が IUPAC が定める正の方向である。多くの例で半電池は



と書かれるので、電池で生じる反応は



である。つまり、電池の起電力 (\rightarrow 26.30) は [2 の還元電位] - [1 の還元電位] となる。これら二つの反応を足し合わせると電池で生じる反応は



となる。

26.30 電池の起電力

26.28 にある電池 C の起電力 *electromotive force* E は図 26.9 に描かれている測定によって操作的に定義される。右の電極 2 の電位が左の電極 1 の電位より高いものとして、図中の検流計の助けを借りて電池の中を流れる電流がなくなる電位 E を探す。

⁴⁰³これが半電池の普通の表し方である。しかし、電池反応のように、反応の正方向が正の電荷が左から右に移動する向きだと約束し (IUPAC の規約), しかも、正の向きの反応が還元反応 $M^+ + e \rightarrow M$ の向きと一致するようにしたければ、 $S | M$ と半電池を表示する方が自然かもしれない。

この電位を電池の起電力 electromotive force と定義する. 金属相 i の Galvani 電位を ϕ_i とすれば

$$E = \phi_2 - \phi_1 \quad (26.88)$$

である.

この場合酸化反応は電極 1 で, 還元反応は電極 2 で生じる. つまり, 外部回路から見ると, 電子は M_1 から供給されて, M_2 に吸収される. これは IUPAC の規約の電池反応の正の方向と整合している (\rightarrow 26.29). 言い換えるとこの電池での反応は次のようなものだ:



ここでは簡単のためにイオンはすべて一価だと仮定した: $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$.

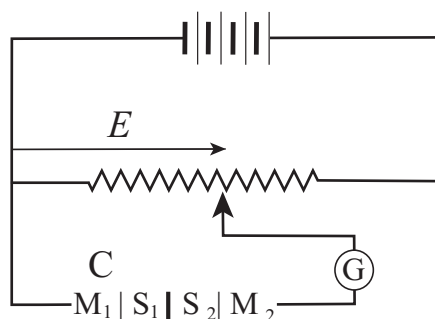


Figure 26.9: 電池の起電力: 測定法あるいは定義

Fig. 26.9 電池 $C = M_1 \parallel S_1 \parallel S_2 \parallel M_2$ の起電力の測定法あるいは定義. G は電池の E を測定するときに電流が流れていないことを調べるための検流計である. この E が電池 C の起電力である. 26.31 で注意したように, 同じ金属, 例えば銅, でできた電線を使うことが本質的に重要である (cf. 26.31).

これから, 電池 C の起電力 E を ‘おおよそ’ 次のように見積もることができる (\rightarrow 26.24):

$$E_2 - E_1 = E_2^\ominus - E_1^\ominus + \frac{RT}{F} \left[\log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_2}} - \log \frac{a_{M_1^+}}{a_{M_1}} \right]. \quad (26.90)$$

つまり, 金属の活量は 1 だから

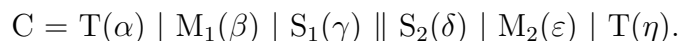
$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} \quad (26.91)$$

となる. しかし, 次のユニット 26.31 で見ると通り, S_1 - S_2 の間の電気的な食い違いは無視できない (ので上式は ‘おおよそ’ なのである).

26.31 Galvani 電池の起電力の公式

Galvani 電位差は直接的に測定できるものではない (→26.13). M_1 と M_2 とが同じ金属 (電子電導体) でない限り (→26.11), 26.28 の電池 C の真の起電力は測定できない.

二つの金属が同じならば, Galvani 電位差を Volta 電位差として測定できる (→26.13). これを実現するために, 電池の両端に同じ金属 T でできた端子 α と η をつける.



ここでギリシア文字 α - η は異なった相を表す.

電池 C の起電力を段階を追って解析していこう. 簡単のために, 26.28 でしたように, すべての金属イオンは一価としよう. つまり, $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$ のように. 平衡にある金属相では次の等式が成り立つ:

$$\mu_{T^+}^\alpha + \mu_e^\alpha = \mu_T^\alpha = \mu_{T^+}^\eta + \mu_e^\eta, \quad (26.92)$$

$$\mu_{M_1^+}^\beta + \mu_e^\beta = \mu_{M_1}^\beta, \quad (26.93)$$

$$\mu_{M_2^+}^\varepsilon + \mu_e^\varepsilon = \mu_{M_2}^\varepsilon. \quad (26.94)$$

接触平衡の条件は

$$\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta, \quad (26.95)$$

$$\mu_{M_1^+}^\beta = \mu_{M_1^+}^\gamma, \quad (26.96)$$

$$\mu_{M_2^+}^\delta = \mu_{M_2^+}^\varepsilon, \quad (26.97)$$

$$\mu_e^\varepsilon = \mu_e^\eta \quad (26.98)$$

である. (26.95) と (26.98) から

$$\mu_e^\eta - \mu_e^\alpha = \mu_e^\varepsilon - \mu_e^\beta \quad (26.99)$$

が得られる. α と η とは同じ金属からなるので, Galvani 電位差は電子の化学ポテンシャルの差から

$$\mu_e^\eta - \mu_e^\alpha = -F(\phi^\eta - \phi^\alpha) \quad (26.100)$$

のようにもとまる. ここで $\phi^\eta - \phi^\alpha$ が電池の起電力を表している (26.30 を思いだそう). この式は, 付け足した T でできた端子と無関係であることに注意. よって, こ

これは金属 M_1, M_2 および 二つのイオン電導相 (溶液相) で決まる.

(26.99) の右辺は, (26.93) と (26.94) によれば

$$\mu_e^\varepsilon - \mu_e^\beta = (\mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_2^+}^\varepsilon) - (\mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_1^+}^\beta) = \mu_{M_1^+}^\beta + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\varepsilon \quad (26.101)$$

$$= \mu_{M_1^+}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\delta \quad (26.102)$$

であって, (26.89) から期待される通りである. そこで, この電池の起電力は

$$-F(\phi^\eta - \phi^\alpha) = \mu_{M_1^+}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\delta \quad (26.103)$$

となる. 対イオン counter ion, 例えば Cl^- があるとすると, 塩の化学ポテンシャル (\rightarrow 26.14) を使って

$$\mu_{M_2^+}^\delta = \mu_{M_2\text{Cl}}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\delta, \quad (26.104)$$

$$\mu_{M_1^+}^\gamma = \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma \quad (26.105)$$

などを書けるから, (26.103) は

$$-F(\phi^\eta - \phi^\alpha) = \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - (\mu_{M_2\text{Cl}}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\delta), \quad (26.106)$$

$$= -\left[\mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma\right] - \left[\mu_{\text{Cl}^-}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma\right] + \left[\mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_2\text{Cl}}^\delta\right] \quad (26.107)$$

のように書ける. しかし, このような M_1, M_2 電極および液間接合への分解は一義的でない. 和を保ったまま. 各 [] からいろいろな量を足したり引いたりできるからだ. 26.37 参照.

26.32 電池には液液界面があるものもないものもある

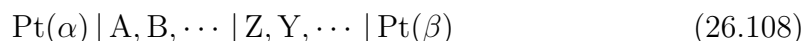
われわれの記法では, 電池 C は次の表現を持つ.

$$C = E_1 \blacksquare E_2 = M_1 | S_1 \blacksquare S_2 | M_2.$$

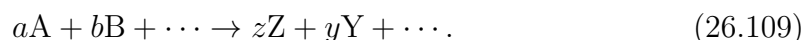
ここで \blacksquare は二つの半電池が接することを示すだけである. 二つの場合がある: 二つの異なったイオン電導体が接触する場合 (\rightarrow 26.33) と一つの同じイオン電導体で繋がれる場合 (\rightarrow 26.34) である. つまり, \blacksquare が \parallel の場合と $|$ の場合である.

26.33 液液界面のない電池

液液界面のない電池は、一つの溶液に二つの固体電極を差し込んだようなものだ。いうまでもなく液液界面のある電池より簡単である。液液界面のない電池:



で生じる次の反応に n 個の電子が関与するとしよう:



この電池の起電力 electromotive force E は α 相に対する β 相の電位である。つまり、左の電極に対する右の電極の電位である。これが電池の起電力の符号についての IUPAC の規約である (→26.29)。よって、(26.68) から

$$E = -\Delta G/nF \quad (26.110)$$

は

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_Z^z a_Y^y \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (26.111)$$

のように与えられる。

マンガン乾電池 manganese dry battery は液液界面のない Galvani 電池の例である:



電池のマイナス極になるアノードでは酸化反応 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ が生じ、プラス極になるカソードでは $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{MnOOH} + 2\text{OH}^-$ が生じる。この例では電解質溶液では



が生じる。この反応は非可逆なので⁴⁰⁴電池が消耗したあと充電はできない。

全体として、生じる反応は



であり、カソードでの反応の核心は $\text{Mn}^{4+} + e \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ である。

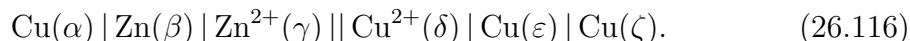
溶液がアルカリ性ならばカソードでは $\text{Mn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ が生じる。これを利用する電池はアルカリ乾電池 alkaline dry battery と呼ばれている:



⁴⁰⁴先に 26.3 の脚注に書いたように、純粋に実用レベルの話で熱力学的に不可逆の反応だというわけではない。

26.34 液液界面のある電池

多くの実用的な電池には二つの異なった溶液の間に液液界面 (液絡 *liquid junction*) がある. Daniell 電池 *Daniell cell* が典型例である:



ここで $||$ が液液界面である. これを通してイオン電導があるが, その両側で液相は均一であるとする. 電極で起こる反応は, 正の向きには (\rightarrow 26.29, つまり, 正の電荷が電池の中を右に動く反応では)



なので, 全体としては



亜鉛の標準還元電位は $E^\ominus = -0.7628 \text{ V}$, また, 銅のは $E^\ominus = 0.337 \text{ V}$ であるから, Daniell 電池の標準起電力は $0.337 + 0.7628 = 1.0998 \text{ V}$ (銅イオンが還元され亜鉛は酸化される).

回路が開放されている時は $E = \phi^\zeta - \phi^\alpha$, であり, 液液界面がないならば, $E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ に等しい. しかし, 実際には相 γ と相 δ は異なっているので, 液液界面には電位差が発生する:

$$\Delta G = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma + \mu_{\text{Cu}}^\zeta - \mu_{\text{Zn}}^\beta - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (26.120)$$

$$= \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus + \mu_{\text{Cu}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}}^\ominus - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + 2F\phi^\gamma + RT \log a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma - 2F\phi^\delta + RT \log a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (26.121)$$

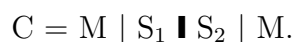
だから

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma}{a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta} + (\phi^\delta - \phi^\gamma) \quad (26.122)$$

となる. この最後の項は液間電位差 *liquid junction potential difference* と呼ばれる. これを理論的に求めるのは通常大変難しい; 実験的には, この電位差は支持電解質を使う方法 *indifferent (or support) electrolyte method* (\rightarrow 26.38) や塩橋 *salt bridge* によって (ほぼ) 除去される.

26.35 濃淡電池: 概説

化学ポテンシャルは濃度 に依存するので、電極が同じ金属であり、溶液が同じ化学物質からなっても濃度が異なれば、次のような電池の起電力はゼロではない:



ここで S_1 と S_2 は異なった濃度の (活動度の) M のイオンを含むとする。

濃度の異なる半電池の間 $||$ をどう繋ぐかには大きく分けて二通りある。

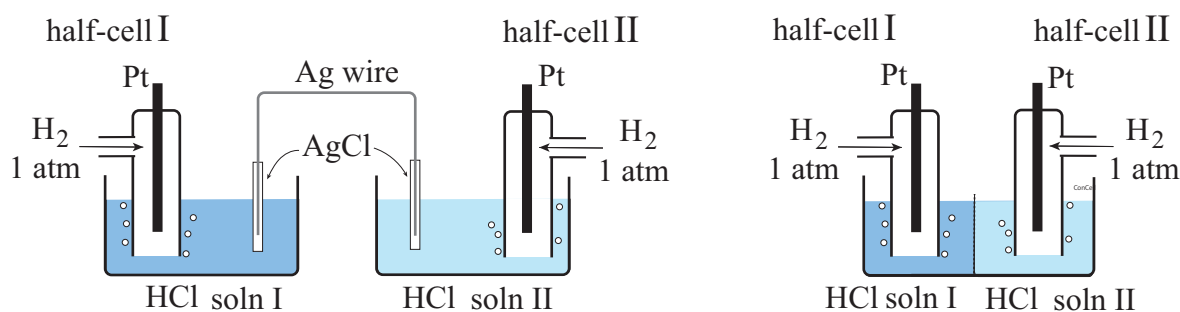


Figure 26.10: 濃淡電池

Fig. 26.10 濃淡電池

左: 液間接続のない濃淡電池

右: 膜を介して液液接続のある濃淡電池

まず、図 26.10 左にあるように液間接続を完全に除くことができる。もう一つの方法は、図 26.10 右にあるように膜を挟んで液層を接する方法である。この場合は膜の両側で電位が異なるので、この膜電位 *membrane potential* と呼ばれる電位差を保つために膜の周りには電気二重層ができる。

26.36 液液接続のない濃淡電池

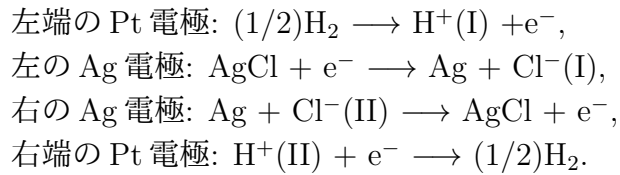
この場合は図 26.10 の左にある。この電池は



と表示される。

金属の活動度は 1 であり、水素ガスは標準状態にある。正方向への電極反応は次の

ようになる:



したがって、正方向への反応をまとめると



あるいは



となる。そこで、この電池の起電力は

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\text{HCl}(\text{II})}}{a_{\text{HCl}(\text{I})}}. \quad (26.123)$$

HCl のイオン活量の対数平均 a_{\pm} (\rightarrow 26.16) を使うと

$$E = \frac{2RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} \quad (26.124)$$

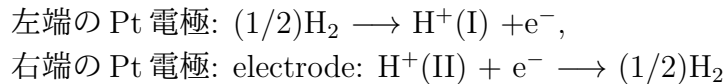
となる。

26.37 液間接続のある濃淡電池

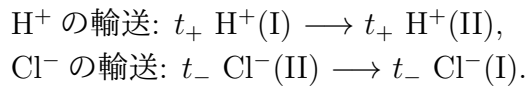
これは図 26.10 の右にある。この電池は



と表現できる。正方向への電極反応は:

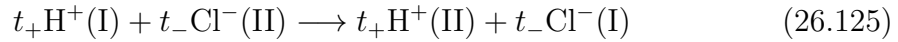


である。膜を横切るイオン輸送反応は次のように書くことができる:

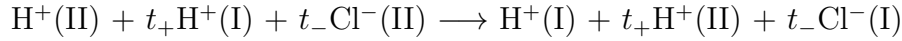


ここで、 t_+ はカチオンの輸率 *transport number*, そして t_- はアニオンの輸率である。イオン i の輸率 t_i は電解質の中でイオン i によって運ばれる電流の分率のことであ

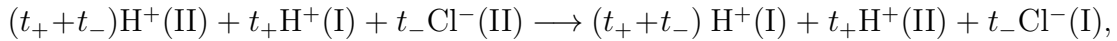
る。したがって、 $t_+ + t_- = 1$ 。そこで全体としての輸送反応は



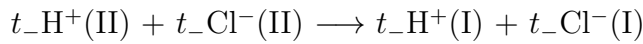
と書かれる。そこで、全体としての正方向の反応は



である。 $t_+ + t_- = 1$ を使って書き直すと



つまり、



あるいは



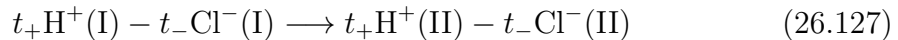
が得られる。こうして、この電池の起電力は

$$E = \frac{2t_- RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} \quad (26.126)$$

となる。

26.38 膜電位

(26.125) によれば、



であるから、この反応による起電力は

$$E = \frac{2t_- RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} - \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}(\text{II})}{a_{\text{H}^+}(\text{I})} \quad (26.128)$$

となる。 $a_{\text{H}^+} = a_{\pm}$ とおいていいならば、上の式は次のように近似できるだろう：

$$E = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})}. \quad (26.129)$$

このように膜電位は輸率に依存する。

もしも膜を持った系に大量の塩 MX を加えると、膜を横切る電荷の均衡は MX に

由来するイオンの交換によって維持されるだろう。その結果，膜電位は支持電解質 *support electrolyte* と呼ばれる MX によって決まる。そこで，(26.129) から見て取れるように，カチオンとアニオンが (KCl のように) ほぼ等しい輸率を持つならば，支持電解質によって膜電位差を除くことができる。

26.39 電気化学を使ったエントロピー変化の決定の例⁴⁰⁵

次の電池を考えよう：



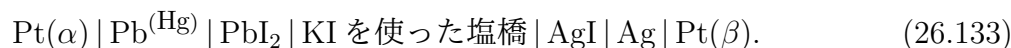
ここで，上付きの (Hg) はアマルガムを意味し I は固体である。反応は



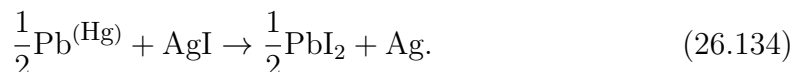
25 °C でのこの電池についての実測値は

$$E_1 = 893.62 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_1}{\partial T} = -0.042 \pm 0.005 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.132)$$

次の電池については



その反応は



この電池についての 25 °C での実測値は

$$E_2 = 207.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_2}{\partial T} = -0.0188 \pm 0.002 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.135)$$

(26.134) を (26.131) から差し引くと次の反応 (つまり 1 引く 2)



になるから，この反応の起電力は

$$E = E_1 - E_2 = 685.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E_1}{\partial T} - \frac{\partial E_2}{\partial T} = 0.146 \pm 0.004 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.137)$$

⁴⁰⁵E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (Fifth revised edition, 1967 North-Holland Publ. Co.) Section 8.13 による。

よって, $\Delta G = -EF = -66.17 \text{ kJ/mV}\cdot\text{mol}$. ただし, $F = 0.09649 \text{ kJ/mV}\cdot\text{mol}$ を使っている. この温度微分から 298 K における反応エントロピーがもとまる: $\Delta S(298\text{K}) = 14.06 \pm 0.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

熱測定から $S(298 \text{ K}) - S(0)$ が ($\text{J/K}\cdot\text{mol}$ を単位にして) 各物質について次のようにわかっている: AgI: 115 ± 1.2 , Ag: 42.5 ± 0.4 , I: 58.4. これらを使うと上の反応について $\Delta S(298 \text{ K}) - \Delta S(0)$ は $14.6 \pm 1.2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ となる. これから, $\Delta S(0)$ は $-0.5 \pm 1.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ と計算できる. 第三法則 (\rightarrow 24.3) と矛盾しない.

26.40 生化学に基づく電池の例

電池は金属イオンだけでなく, 生理学的に重要な化合物を使っても組み立てることができる. ここでは TCA サイクルを利用した例を挙げておこう (図 26.11).

Fig. 26.11 Schematic of the complete biofuel cell. Ethanol is oxidized serving as the fuel source at the anode (dark red lettering represents dehydrogenase enzymes, whereas the light red/pink lettering represents other non-energy producing enzymes). Oxygen is reduced to water at the 20% Pt on carbon GDE (= ELAT gas diffusion electrode) cathode. Potentiostat is used to measure open circuit potential and linear sweep polarization curves.⁴⁰⁶

⁴⁰⁶Daria Sokic-Lazic, & Shelley D. Minteer, Citric acid cycle biomimic on a carbon electrode, *Bios Bioe* 24 839 (2008). The citric acid cycle uses acetyl-CoA as the substrate and undergoes eight enzymatic reactions out of which four are electron producing dehydrogenases. The electron producing enzymes of the citric acid cycle are NAD-dependent dehydrogenases except for succinate dehydrogenase (SDH), which is a FAD-dependent dehydrogenase. The redox couples NAD^+/NADH and FAD/FADH_2 are two electron electrochemical processes and their regeneration can be catalyzed by poly(methylene green).

All the enzymes employed for this biomimic were immobilized in a quaternary ammonium bromide salt modified Nafion membrane layer. Dehydrogenase enzymes along with non-electron producing enzymes and cofactors were immobilized in cascades for the cycle to progress.

Since dehydrogenase enzymes are NAD^+ -dependent, a polymer-based electrocatalyst (poly(methylene green)) was used to regenerate NAD^+ and to shuttle electrons from NADH to the electrode.

The starting point for this biomimic was ethanol. ADH, AldDH, and S-acetyl-CoA synthetase were incorporated along with all the enzymes and cofactors of the citric acid cycle. The entire ethanol metabolic path can be seen in Fig. 26.11.

Nafion: the brand name used by DuPont for a series of fluorinated sulfonic acid copolymers, the first synthetic ionic polymer. It is resistant to chemical breakdown, making it useful for membranes in proton exchange membrane fuel cells. [Energy Library]

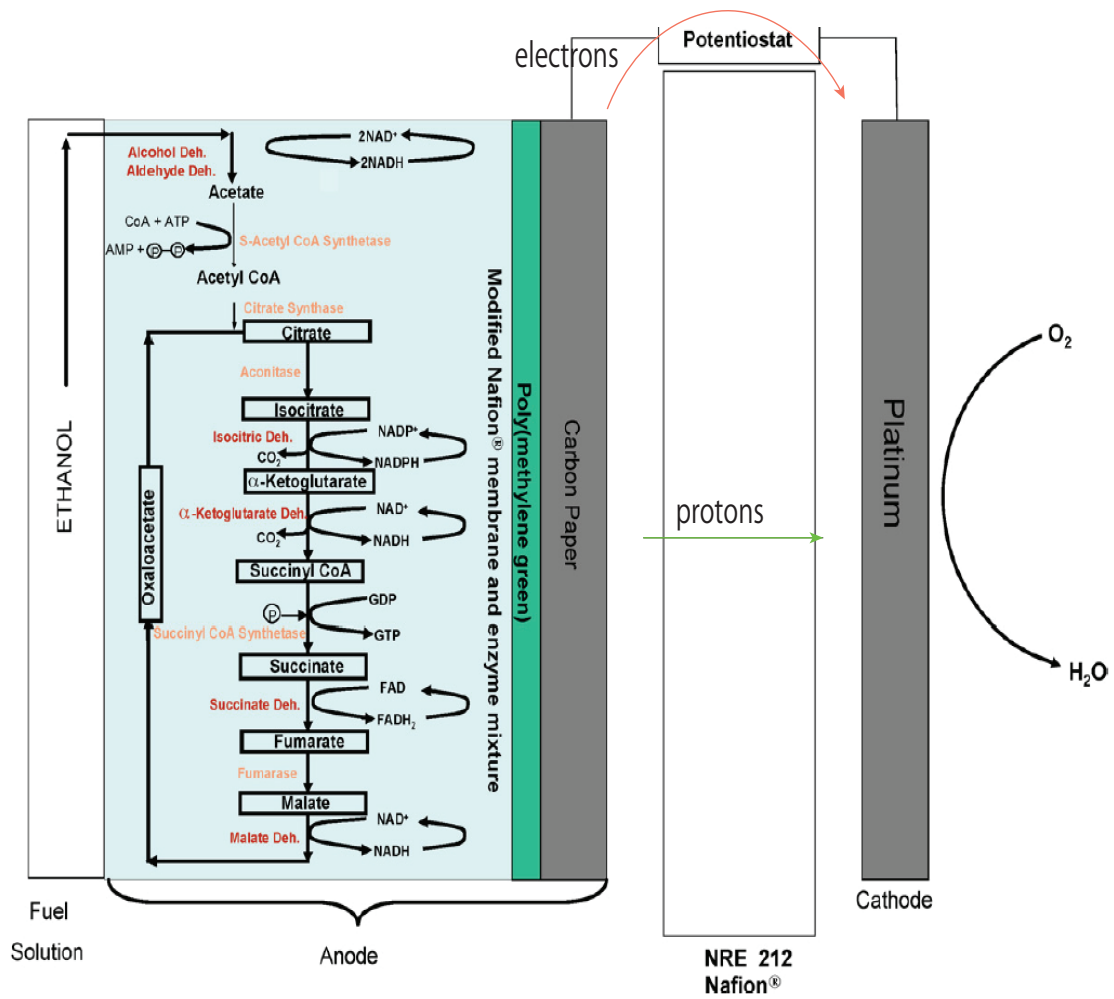


Figure 26.11: エタノールを燃料にする生物物理的な燃料電池 [Fig. 1 of Sokic-Lazic, & Minteer, Bios Bioe 24 839 (2008)]

熱力学のあらすじ

第 16 章までのあらすじを書いておく。

1. はじめに

「熱力学」という分野は「熱現象」などエネルギーの形態変化が関与したわれわれのスケールで生じる現象を統一的に理解する物理学の部門である。エネルギー形態の変化は、巨視的な力学や電磁気学的エネルギーが保存されないことを意味する。つまり、ざっと言って、「巨視的力学や電磁気学の基礎法則が成立しない巨視現象が熱現象だ」(→1.2)。

《断熱，準静的過程の重要性》そもそも「熱」とは何か，熱力学なしではよくわからない。だから「熱力学」を組み立てる基礎にある物理は熱を扱わない物理，つまり，力学と電磁気学である(→1.3)。「熱」が関与するか否かがはっきりわかるような実験が重要だから，「熱」が関与しないようにする装置(断熱壁)と「熱」が発生しないような過程(逆行可能な準静的断熱過程)が重要となる(→1.9)。

熱力学に出てくる概念や物理量は非熱的巨視物理・化学において了解されているものは曖昧さのないものとして受け入れる(→1.3)。

《熱力学の性格》今言った「われわれのスケール」とは「巨視的スケール」ということで，大雑把に言えば生身の人間が直に経験できる時空スケールとその外に多少広がるスケールのことだ(→1.4)。ここで直接的に経験できる(→1.5)事実にもとづいて巨視的熱現象の系統的理解のために構成された数学的論理的に整合した体系が熱力学である(→1.7)。そこで熱力学は宇宙論や素粒子論と異なり怪力乱神から距離を置く。ここに根源的な基礎科学としての熱力学の文化的意義がある。

《基本的制約》しかし，たとえ熱力学が完成しても，すべての巨視的系のどんな熱現象でも扱えるようなごく一般的な理論体系が実現するわけではない(→1.10)。二つの基本的な制限がある：

- (1) 系のどんな状態でも扱えるわけではない。われわれが巨視的に観察して系にもその環境にもなんの変化もないように見える状態「平衡状態」しか扱えない。
- (2) どんな系の平衡状態でも扱えるわけではない。平衡状態にある系を等分したとき，それぞれが持っているエネルギーが元の半分になるような系，加法的な系だけが扱える。

2. 準備

《巨視的な系》熱力学では巨視系 (巨視的な大きさの系 →1.4) のみを扱う。そのような系の境界は数学的な境界条件を課す表面と考えてよい (→2.1)。巨視的系としては、上に書いてあるように加法的な系のみを考える (→2.12)。このような系が平衡状態にある時、たくさんの部分に分割してまた元のようにつぎ合わせても熱力学的には分割前と区別できない (平衡状態の分割合体不変性 →2.13)。

《平衡状態》そのような系で、大雑把に言って、「すべての速やかに起こるべくして起こる過程は生じてしまい、すべての起こるかもしれないゆっくりした過程はまだ目に見えるほど生じていないような状態」が平衡状態である (→2.6; 実例 21.1)。同じ状態にある系を一定の環境に一定の境界条件の下におけば、十分時間が経った後では、系はいつも同じ平衡状態に達するというのは経験事実である; 平衡状態の一義性は熱力学の原理である (→2.9)。

《系の熱力学的な記述: 仕事座標》系を指定するには、まずその物質的構成 (物質座標) を指定しなくてはならない。そのためには系を作るのに必要な化学物質 $\{i\}$ のモル数 $\{\tilde{N}_i\}$ を使う。この物質的舞台の上の巨視物理を記述するために、巨視物理的に測定可能な、内部エネルギー E 以外のすべての示量的物理量 (体積に比例する物理量 →3.1) で、今取り扱っている系で実験者が独立に変化でき、しかも、内部エネルギーが変化する示量的物理量の最大の組 $\{X_i\}$ (のそれぞれの X_i) を仕事座標と呼ぶ (ひとまとめには \mathbf{X})。仕事座標はすべて非熱的巨視物理・化学の中で完全に意味を持ち測定できる。

《熱力学座標》平衡状態を定量的に指定する変数の組を熱力学座標という (→5.1)。それらは系の大きさに比例して大きくなる量 (示量的な量 →3.1) からなり、内部エネルギー E 、仕事座標 \mathbf{X} および物質座標 \mathbf{N} からなる。後の二つは実験者が、好きなようにコントロールできるから操作座標と呼び、まとめて \mathbf{Y} と書く。

《仕事形式》エネルギー E (→3.7) や仕事 (→3.10) は純粋に熱に関係しない巨視物理で、その概念も測定法も確立されている。それは仕事座標の変化を使ってつぎの1-形式 (仕事形式) で書ける (熱力学とは無関係な結果)

$$\omega = \sum x_i X_i. \quad (26.138)$$

典型的な例は体積変化による仕事で $\omega = -PdV$ とかける (→B.1)。これは非熱的巨視物理によるから、当然、熱現象抜きで仕事座標を変化できる (→3.11)。これができなければ力学も電磁気学も検証できないことに注意。

《物質座標と仕事》すぐ上にある通常の仕事座標の場合 (26.138) にならって、物質

座標を準静的かつ可逆的に変化させる際のエネルギー変化は次の化学形式 (あるいは質量作用形式) で書ける:

$$\zeta = \sum \mu_i dN_i. \quad (26.139)$$

ここで μ_i は化学物質 i の化学ポテンシャルと呼ばれる。仕事座標が一定に保たれているならば、準静的可逆断熱過程ではこれは完全形式である。つまり、 $\zeta = dE$ 。

《熱力学空間》熱力学を記述する変数=熱力学座標 (E, \mathbf{Y}) が張る空間を熱力学空間という (→5.1, 5.2)。実際の平衡状態の全体 \mathcal{E} は熱力学空間全体ではないが、その中の凸集合 (→5.10) になる (→5.9)。

《準静的過程》 \mathcal{E} の中のそれぞれの点はただ一つの平衡状態に対応する (→5.3) が、それと同じ (E, \mathbf{Y}) 座標を持つ非平衡状態はいくらでも考えられる (→6.1) ので、熱力学空間中のある曲線で表されるような過程が平衡状態を繋いだ過程を表す保証はない。そこで \mathcal{E} 中の曲線に沿って平衡熱力学が使えるためには過程の途中の状態がすべて平衡状態に十分近くないといけない (→6.2)。そのような過程を準静的過程という (→6.4, 6.5)。

《化学についての注意》この本では、化学熱力学を、化学抜き熱力学に無理やり接木をするという今までの行き方をとらない。化学は巨視物理と同様熱力学の外から持ち込まれる経験事実の集積である。少なくとも次の原理を認める (→4.3):

- (I) 化合物の混合および分離は準静的可逆的に実行可能である。
- (II) すべての化学反応に $((E, \mathbf{X})$ ごとに一義的な) 化学平衡状態がある。
- (III) すべての化学反応は酸化還元反応として (原理的に) 電気化学的に実行できる。今のところ必要なのは (II) だ。つまり、 (E, \mathbf{X}) が変化すれば、系の化学組成は変化する。系が物質的に閉じていると、化学反応があろうがなかろうが、独立変数は (E, \mathbf{X}) だけである。これに関係した話から諸々の問題が生じる (→4.4)。実を言えば、すでに (III) をこっそり使っている: (26.139) を力学的な仕事と「対等に」扱っていいということは、経験事実としては電気化学抜きで検証するのは困難だ。

3. 熱力学の‘第一法則’

《いわゆる第一法則》Mayer と Joule の仕事 (→A.9) によって、(正しく換算した) 「熱量」 Q と「仕事」 W を合わせたものがエネルギーとして保存されるということが認識され、系のエネルギーの変化 ΔE は $\Delta E = Q + W$ と書ける、というのを、熱力学の第一法則というのが長年の伝統だ (→7.2) が、まだ「熱量」とは何か熱に関係しない巨視物理を使った説明がされていない。

《熱》断熱壁の巨視物理学の特徴付け (→7.6) は読んでもらうとして、直感的には、

断熱壁で系を囲むということは系を高性能魔法瓶の中に入れることに相当する。一般仕事以外を通じて系がエネルギーをその環境とやりとりできるなら系は断熱環境にない。断熱環境にない系は操作座標を固定したままエネルギーを変化させることができる。これでやりとりされるエネルギーを「熱」というのだ(→7.9)。

ここで、熱はエネルギーのやりとりの一つのモードであって、何か「熱」というものが(「熱素」→A.2で考えられていたように)流れ出たり流れ込んだりするわけではない。熱として系に入ったエネルギーも仕事として系に加えられたエネルギーも系の中ではその区別を失う。しかし、日常会話的には、熱としてある量 Q のエネルギーが系に流入した時、熱 Q が流れ込んだということが多い。

《熱力学におけるエネルギー保存則》これからわかるように、上に述べたいわゆる第一法則は熱の定義だから法則ではない。物理法則としては「仕事は常に一定の換算率で熱量に変換して任意の系に加えることができる」という Mayer-Joule の原理を組み入れたエネルギー保存則であり(→7.13)、核心にある経験事実はもちろん Mayer-Joule の原理(→A.9)である。

4. 熱力学の第二法則

《熱力学の第二法則》熱力学の第二法則と言われるものにはいろいろのものがあるが、すべて基本的に同じ思考を辿る(→8.1): 熱を(他になんの跡も残さずに)完全に仕事に変えられるとすると(「Carnot の定理(→A.8)を否定すると」)現実には起こりそうにない過程が生じることを受け入れなくてはならなくなる。そこで「現実には起こりそうにない過程」が絶対に生じないということを熱力学の第二法則という名の原理にする。いろんな形があるが、奇跡(=馬鹿げたこと)の否定がその根元にあるから、すべて同値でなくてはならない。

《メタ原理》『...』が生じることは不可能である」というのが第二法則の形だが、大雑把に言って『...』の否定は生じて構わない、というのを熱力学のメタ原理と呼ぶことにしよう(→8.4)。例えば、「熱を(他になんの跡も残さずに)完全に仕事に変える」のは不可能だが、他に跡を残していいなら熱を完全に仕事に変えられることをメタ原理は意味する。雑に言えば、熱力学が禁止しないことは生じてても不都合ではない⁴⁰⁷というのがメタ原理だ。

⁴⁰⁷熱力学が禁止原理でないと、例えば『...』は生じてよい」とであるとする。これを『...』以外は生じることを禁ずると解釈するのは極めて非現実的だ。「仕事は熱に変えてよい」が「熱以外に変えてはいけない」とか「100%変えてはいけない」などを意味するのは問題だろう。「断熱系で仕事によって系の温度をあげることが出来る」を原理にすると、「断熱系で仕事によって系の温度をさげることが出来る」かどうかについては何にも言えない、

《Planck の原理》 第二法則として，化学反応がある場合にも通用するように修正した Planck の原理を採用しよう (→8.5):

「断熱過程の前後において操作座標 (→4.13) が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」

この原理は，メタ原理 8.4 によって，たとえば「状態が \mathcal{E} 中にある限り，断熱過程で操作座標を変化させずに内部エネルギーを増加させられる」こと，つまり不可逆過程が存在することを意味する。

この原理は閉じた系だけについての原理ではないことに注意。さらに，化学反応は勝手に生じて構わない。従来の熱力学の教科書は，第二法則を述べるときに，その物質的变化について何の言及もしないどころか化学反応が生じると原理にあまり意味がなくなる。

《Planck の原理の意味》 ざっと言って次の三つだ:

- (1) 内部エネルギーが変化しない場合が，熱的でない巨視物理・化学が生じる場合である。
- (2) 内部エネルギーが増加する場合が，巨視的な巨視物理・化学のエネルギーが不可逆的に散逸し熱現象が生じる場合である。
- (3) 操作座標を固定したまま内部エネルギーを断熱的に減らすことはできない，つまり，冷やす以外に方法はない。

5. 熱力学空間の構造

《断熱可逆超曲面の構成》 ある平衡状態 P から断熱可逆準静的過程で行ける状態は，熱の関与することのない巨視的物理・化学の原理が成立する過程で行ける状態に他ならない (→10.1)。状態の変化は，通常は，微分可能だから， \mathcal{E} の中で P から断熱可逆準静的過程で行ける状態は P を含む滑らかな (強微分可能な) 超曲面になる (→10.4)。この超曲面上では，例えば力学や電磁気学の基礎法則にしたがって状態 (熱力学的には平衡状態) は自由自在に移り変わることができる。ただ，ここまでではこのような P を通る超曲面が一枚とまでは言えてない (→10.1 の脚注参照)。

《断熱可逆超曲面は一枚》 もしも P を通る断熱可逆超曲面が二枚あったとすると P 以外のあるところでこの二枚は上下に分かれる。断熱可逆超曲面の上は自由に動けるから， P を経由すれば上から下へも断熱可逆的に行ける。つまり，断熱的に内部エネルギーが減らせるから，こんなことはあり得ない (→10.3)。

《断熱可逆超曲面は \mathcal{E} を葉層に分ける》 こうして， \mathcal{E} の任意の状態を通る断熱可逆超曲面は一枚に限られ，交差することがない。つまり， \mathcal{E} はミルフィーユのように

断熱可逆超曲面に分割される (→10.5). その一枚一枚を葉層というが, エネルギー軸で熱力学空間の上下を決めると, 葉層の上下関係は変わらない (→10.6). つまり, 地質で言えば, 各葉層はいたるところ順層として重なっている.

6. エントロピーの構成

《葉層で一定な関数 $S(E, \mathbf{Y})$ 》 \mathcal{E} で定義され, 一枚の葉層上で, 一定値をとる E について微分可能な関数 S は熱力学空間の構造を捉えるように都合よく定義してよい. \mathbf{Y} を一定にしておいて下の葉層から上の葉層に移るにはエネルギーを加えなくてはならない. それも, \mathbf{Y} 一定なので, 熱として加えることになる. このとき各葉層とエネルギーの関係は \mathbf{Y} を止めると微分可能で単調増大するように決めてよい (→11.2):

$$dS \propto dQ \quad (26.140)$$

葉層が微分可能な滑らかさを持つことから, 結局 S はすべての変数について偏微分可能であることまで仮定できることがわかる (→11.3).

《熱と温度》可逆熱接触ではエントロピーは変化しないことを使うと上の比例式の比例定数は温度の逆数と定義できる (→11.4):

$$dS = \frac{1}{T} dQ. \quad (26.141)$$

ここまでのまとめが 11.6 にある.

《Gibbs の関係》 $dE = dQ + \sum y_i dY_i$ と上の式を組み合わせると

$$dE = TdS + \sum_i y_i dY_i = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j dN_j \quad (26.142)$$

となる. これを Gibbs 関係式という (→11.8). dE は完全 1-形式である (→9.10).

《基本方程式》ある系に熱力学を適用するには, まずその操作座標 \mathbf{Y} を選ばなくてはならない. その後で, 熱力学座標 (E, \mathbf{Y}) の関数としてエントロピーが与えられればすべての熱力学量が計算できる. そこで $S = S(E, \mathbf{Y})$ を基本式という (→11.11).

7. エントロピー増大の原理

《熱力学は平衡状態しか扱わない》宇宙のエントロピーなど無意味だ. 系のある状態が(自発的に)変化して最終的にある平衡状態に落ち着いたとしよう. 変化が生じたのだから, 始めの状態は平衡状態にはなかったということだ. 始めの状態が平衡

になかったら、熱力学を使って熱力学量がどれだけ変化したか調べることは不可能だ。対象にする平衡状態は、そこで「拘束条件付きの平衡状態」(→12.2), つまり中に壁があったりしてそれぞれの部分は平衡にあるような系で始めに壁を除くとどうなるか、を考える。始めの状態の熱力学量は各部分のそれらの和になる。

《エントロピー増大の原理》始めの状態が(たとえば、拘束条件が減らされたり、操作座標を実験者にいじられて→12.2)別の平衡状態に変化するとする。このとき断熱条件下ではエントロピーが減少することは絶対ない。はじめの平衡状態が乗っている断熱可逆準静面の下にはたとえ不可逆過程でも絶対にいけないからだ(→図10.2)。これをエントロピー増大の原理という。閉じた系のエントロピーを減らしたければ冷却するしかない(→11.6(3))。

ここでエントロピーが増大するなどと言っているのは、初めと終わりの平衡状態のエントロピーを比較して増大しているかどうかということであって、途中の変化する過程で刻々エントロピーが増大するなどと言っていない。

《エントロピーの最大値原理》熱力学のメタ原理(→8.4)の下では、エントロピー最大の原理が成立することに注意しよう。エントロピーが最大でないなら、エントロピー増大の原理のゆえに、それがさらに増える過程が自発的に生じても反する原理はない。したがって、そのとき系は平衡にない。よって、「エントロピー最大」と「平衡」とは同値だ。これをエントロピー最大の原理と呼ぶ(→12.4)。

《最大は極大とは限らない》よく知られているように連続関数の最大値は、それが定義域内で生じているならばそれは極大値であるが、最大値は定義域の境界上で実現しているかもしれないからエントロピー最大が極大とは限らない(→12.5)。これは ε が開集合とは限らないからでもある。

《変分で何が起こるか?》内的拘束などない系(単純系→2.10)の平衡状態から熱力学座標の総和が同じ単純でない系に変化させる操作を熱力学変分という(→12.6)。変分による変化は $\delta S \leq 0$ を満たす(→12.7)。これは $-S$ が凸関数だということに他ならない(→13.5)。

8. 内部エネルギー最小の原理

《内部エネルギーは凸状態関数》 $-S = -S(E, \mathbf{Y})$ は凸関数であり、 \mathbf{Y} を止めたとき E の関数として $-S$ は強い意味で単調減少関数である。これは勾配が $-1/T < 0$ であるからだ。よって13.8で示したように E は (S, \mathbf{Y}) の関数として凸関数である(→13.9)。

《内部エネルギー最小原理》 S 一定の条件下で初期平衡状態の内的拘束を弱めれば到

達する平衡状態の内部エネルギーは大きくなることはない。これは内部エネルギー減少の原理とでも言えるものであり、結局、内部エネルギーが最小ならばさらなる変化はあり得ないのでその状態は平衡状態である。これを内部エネルギー最小原理という(→13.10)。すべてエントロピーの場合と双対になっていることに注意。

E は (S, \mathbf{Y}) の関数として凸関数であるから、それに $((S, \mathbf{Y})$ を独立変数として) 熱力学的変分を加えれば、常に $\delta E \geq 0$ である。

9. 熱とエントロピー

《熱浴》系と透熱的に接して(熱接触して →7.11; 物質のやりとりのないことは条件に含まれている)一定温度に保たれている系を熱浴という(→8.8)。

《熱浴のエントロピー変化》温度 T_B の熱浴が系へ熱としてエネルギーを $Q (> 0)$ だけ輸出したとすると、熱浴の温度は変わらないからそのエントロピーは Q/T_B だけ減少する:

$$\Delta S_{\text{bath}} = -\frac{Q}{T_B}. \quad (26.143)$$

《Clausius の不等式》ある系が温度 T_B の熱浴と熱接触していて系と熱浴を合わせた全体が閉じていて断熱条件下に置かれているとする。ここで、熱としてエネルギー Q が熱浴から系に移動して、新たな平衡状態に達した後で、系のエントロピーが ΔS 変化したとすると、(26.143) から、全体のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{Q}{T_B}, \quad (26.144)$$

となる。全体は断熱されているから、そのエントロピーが減少することはない(エントロピー増大の原理 →12.3) ので $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ でなくてはならない。したがって

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_B}. \quad (26.145)$$

これを Clausius の不等式と呼ぶ。ここで、不等式に現れている温度は系の温度ではないことに注意(系の最終的な温度ではある)。

《熱に関係した初等的関係いくつか》本文の該当箇所を挙げるにとどめる。Mayer の関係 14.8, Poisson の関係 14.9 など。

10. 熱機関と熱ポンプ

《可逆エンジンの効率》可逆エンジンの効率の公式 (15.12) の導出は本文にあるより

簡単にはならない(→15.1). ただし, 本書の論理運びでは, 熱力学的に定義した絶対温度 T が理想気体の状態方程式に現れる T と同じことは言ってないので, Carnot の大元の論文のように理想気体を利用して効率を計算し(→15.4), それがモデルフリーの導出と一致することを確認する必要がある.

《Carnot の定理》「可逆エンジンの効率が与えられた二熱源の間で作動する熱機関に許される最大値である」というのが Carnot の定理で, これは Clausius の不等式からすぐでる(→15.2).

11. 二つの系の中の平衡

《二つの系の中の平衡条件》二つの平衡系を適当な境界条件 (=壁) を介して接して全体孤立させた時の平衡条件は合わせた系全体のエントロピーが最大になることだ(→16.1). しかし, 極大原理

$$\frac{\partial}{\partial Y_I} S_I - \frac{\partial}{\partial Y_{II}} S_{II} = 0 \quad (26.146)$$

つまり, $y_I/T_I = y_{II}/T_{II}$ から得られるとは限らない. 各熱力学座標について吟味を要する.

《熱平衡》熱力学座標系 (E, \mathbf{Y}) のうち E のみを変化できる場合は, 熱接触(→7.11)である. この場合はエントロピーの極大条件が成立することが温度平衡が熱力学的平衡と同値であることが第二法則からわかる(→16.2).

《化学物質の交換による平衡》化学反応が起こるときや, 化合物が単離不可能な場合(実は大抵の場合がそうなのだ)など多少頭を使う必要があるものの, 結論的にはエントロピー極大条件が成り立つとしてよい(→16.5).

《圧力平衡》これは二つの系の間で体積のやりとりが可能な場合であるが(→16.6), このように巨視物理的に記述できる示量変数の交換の場合には変数の変域に関する制限がいろいろ付き得て極大条件でない場合が容易に生じる(例が図 16.2 にある).