

熱力学の概要 ver. 0.32 2024 Mar 22

大野克嗣 Yoshi Oono oono@me.com

基礎レベルの熱力学の基本を (数理物理としてでなく) 自然科学としてまとめた「基礎熱力学」を半分くらいの量にしたものである。「基礎熱力学」は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およ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している。「項目」はほとんど一致しているから詳しいことは「基礎熱力学」に大体ある。不審を覚えたときはまず対応箇所を見られたい。というわけなので, そう親切に読みやすく要約したわけではない。

項目中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。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¹。

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

¹謝辞: この講義ノートのはじめの方は, 足立史玖, 小島大樹 両氏による訂正とコメントを取り入れた。対応して, 「基礎熱力学」も修正してある。

- 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
- 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 ヤコビアンを活用
- 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

1 まえおき

1.1 熱力学とは何か？

「熱力学」という分野は、‘温度’や‘熱’を定量的に理解しようとして始まった。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：

- (1) [Mayer と Joule による →A.9, 7.12] 熱はエネルギーが移動する形態の一つである、
- (2) [Carnot →A.8, 8.12, 15.2 と Clausius →8.1 による] 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。

1.2 熱現象とは何か？

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。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

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。そこで、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²、例えば力学的世界観³、からも自由でなくてはならない。

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(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

²「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」試みといえよう [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]。

³《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。

用されている論理と数学を使う。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)。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、「われわれの五感で直接観察できる巨視的スケール」ということだ。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 ($1 \mu\text{m} \sim 1,000 \text{ km}$)、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 $\sim 10^9$ 秒) 程度の時空世界の範囲である。

1.5 なんでそんなに人間存在にこだわるか?

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だ。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から、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。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。

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多くの人に、少なくとも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だ。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^{4,5}.

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。われわれは白紙の状態で生まれてくるわけではなく、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からだ。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。魚の形が水の流体力学的性質を強く反映しているように、われわれに論理的能

⁴《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) 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。ビ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。

⁵《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」の温床であることに注意。これらは疑似経験主義だが、よく呼ばば「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/科学者だが、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 p29 は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。

力があるのは論理的で法則的な世界での系統発生的経験の賜物である⁶。

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⁷。

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⁸。熱力学の文化的意義はここにあり、その基礎的性格ゆえにそれはまともな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巨視的物理(力学、電磁気学)の基礎部分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。

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、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。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)が、公理的構成をまともに目指すとすれば、この前提は大問題だ。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からだ。

1.9 熱力学の構成の方針

⁶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)。

⁷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。

⁸S. Hossenfelder, *Existential Physics—a scientist's guide to life's biggest questions* (Viking, 2022) 参照。

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。二つの基本的な制約がある:

- (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 (→2.14)。

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⁹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。歴史については「基礎熱力学」のより詳しい補講 A を読む方が面白いはずだ。娯楽にもなるビデオの引用がいろいろある。

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。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、その方針には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一元論と、その逆にそもそもいろんな種類の粒子があるという多元論があった。

物質の多様性を力の複雑化だけで説明しようとする Newton 由来の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 Boerhaave 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。数学的抽象の力を過小評価する Bacon (1561-1626) の経験論が再評価されたのも同時期 1730-40 年である。

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 Black (1728-1799) に始まる。彼の先生の Cullen は化学現象を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(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。

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。

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¹⁰。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、熱を元素とみなす「熱素説」の元となった。

熱力学には熱機関に由来する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

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¹¹。マグデブルグの半球 *Magdeburg hemi-*

⁹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 はかなり外れる。

¹⁰ 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 $C_1/C_2 = |\Delta T_2/\Delta T_1|$ 。

¹¹《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。

sphere で示されるように¹², 大気力は圧倒的印象を与えた。Papin 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)。Newcomen 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¹³。

A.4 Watt と彼の蒸気機関

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 Watt 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。

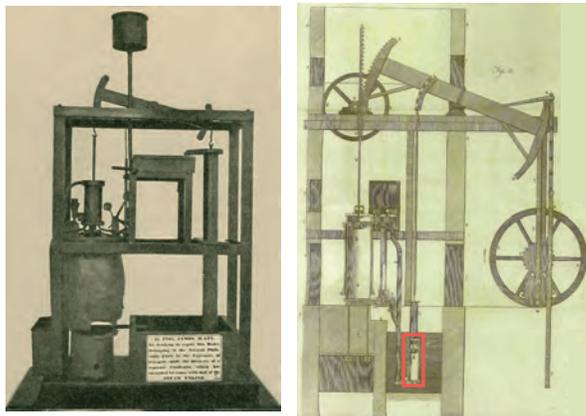


Figure A.1: Watt が修繕した Newcomen 機関の模型実物; 右: Watt が改良した形の大気圧機関, 赤で囲まれたところが分離凝縮器 [Fig. of https://en.wikipedia.org/wiki/Watt_steam_engine]

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。同じシリンダー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)。

分離冷却器以後の画期的進化は「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。Woolf が実用化した (1814 年) 高圧エンジン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

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る

¹²馬を使った再現実験: <https://www.youtube.com/watch?v=IIQC8iEnCIY>.

¹³Newcomen とその機関、それと W. Watt の機関の説明が <https://www.youtube.com/watch?v=QltRwIU4U2Q> にある。

う。 Stephenson の Stockton-Darlington 間の鉄道開通は 1825 年である¹⁴。

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。 Fulton 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。

Turner の 1839 年の絵 “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¹⁵。

A.6 Carnot 父子

1815 年に Napoleon 戦争が終わり、石炭資源が潤沢でないフランスは英国における高圧機関の発展 (→A.4) に驚くこととなったが、なぜ高圧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 だが、彼の仕事は彼の父 Lazare Carnot(1753-1823) 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だった。

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研究の集大成をした一人で、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、の二点を挙げた。(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) というのである。

Carnot は 1821 年に父 Carnot をマグデブルグに訪れた。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:

(1) 温度差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) は水が羽根を押し出すことと熱による体積膨張がピストンを押し出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) を次のように翻訳した: 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。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。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 の中の 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

¹⁴機関車ロケット号のレプリカは https://www.youtube.com/watch?v=yNnOLC_9imY。

¹⁵National 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>。

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¹⁶。

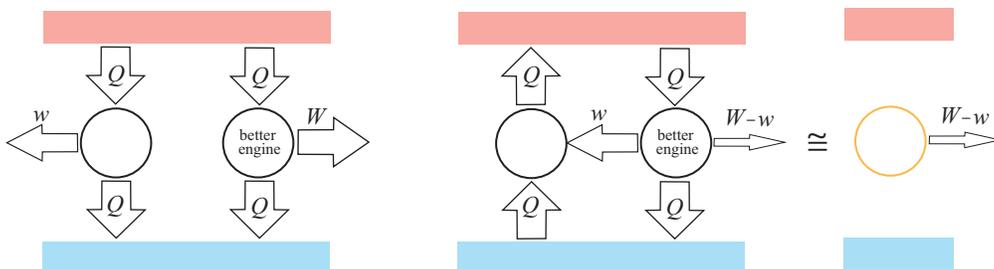


Figure A.2: Carnot エンジンの効率を超えるエンジンは不可能である。

A.9 Mayer と Joule: エネルギーの保存

Mayer は「この世界のすべての現象の裏には原因〈力〉があり、その量は不変で、その質のみが変化する」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〉に帰せられ、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¹⁷, Joule (1818-1889) 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 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ない。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。

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、熱量は保存量ではないから、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 Clausius は考えた。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:

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が熱から生成される場合にだけ成立していることに注意。

¹⁶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。

¹⁷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て、その際、電気は電池から得られ、Faraday の法則 (→26.2) 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た。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。

そこで、熱の一部のみが仕事に変わるとし、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). そのようなことは実際には生じ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.

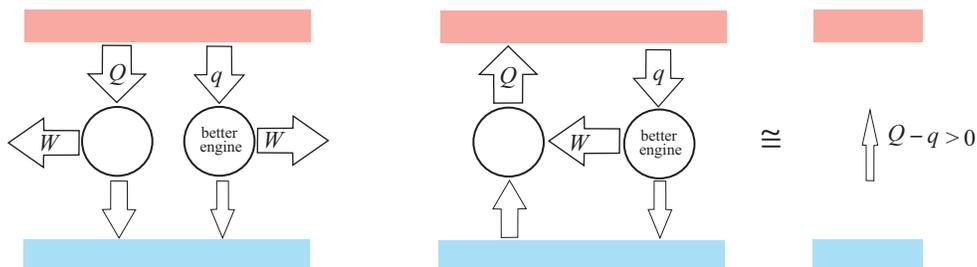


Figure A.3: 低温源から高温源へと熱が流れていいなら、Carnot の定理は成立しない.

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 ($q < Q$) を高温源から受け取ればよい. 「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、という一般的経験に反することが起こる.

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¹⁸.

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' ($\theta' < \theta$) の熱 Q に変える過程.

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

¹⁸Thomson には第二法則の確立への寄与はない.

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.

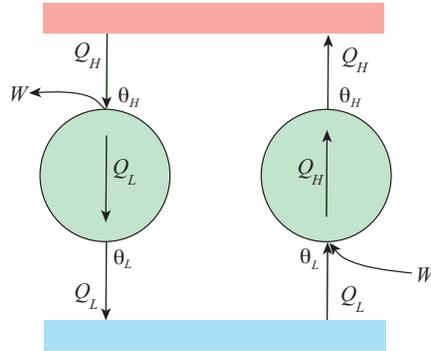


Figure A.4: 当量補償のアイデアで解釈する Carnot の可逆機関: 左が順方向 (熱機関), 右が逆方向 (熱ポンプ).

可逆機関では当量の総和はゼロであるということを Carnot 機関に応用すると結局¹⁹

(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 から熱 Q が放出されることの当量は代数的に Q/T である.

(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.

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

$$N = \sum \frac{Q_i}{T_i}, \quad (\text{A.2})$$

あるいは, たくさん熱源があつて微分的な表現が使えるときは

$$N = \oint \frac{dQ}{T} \quad (\text{A.3})$$

¹⁹ この導出に興味のある人は「基礎熱力学」A.12 参照.

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。 $N > 0$ 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.3)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の意味する。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 1864 年である。

A.14 Clausius の紆余曲折

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ことが Clausius がつまづいた問題だった。例えば、断熱自由膨張 (→17.11) では、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？

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 \leftrightarrow 実在熱」「熱 \leftrightarrow 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

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + dZ. \quad (\text{A.4})$$

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)。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²⁰。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²¹

1866 年に ETH で Clausius の熱力学を聴講していた Horstmann²² は、1873 年になって、エントロピーの「離散部分」 Z に (A.5) の理想気体の場合の式(つまり $dZ = (P/T)dV$) が使えるとしてある物質の「離散」を

$$Z = Z^0 - R \log(P/P_0). \quad (\text{A.6})$$

と計算し、これから得られる結果が「経験と一致することを見出した」。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。

²⁰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)

$$dZ = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (\text{A.5})$$

²¹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).

²²August Friedrich Horstmann (1842-1929) https://en.wikipedia.org/wiki/August_Friedrich_Horstmann.

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'Hoff であった。彼の 1884 年の本に「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結果があったわけではない。

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、脆弱である。

A.16 Faraday, Joule と電気化学の定量的利用

そもそも Faraday が電気の量を Daniel 電池の中での金属亜鉛の消費量で測っ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。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²³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。

A.17 Helmholtz は化学エネルギーについて何を語ったか？²⁴

Helmholtz はその「〈力〉の保存について」²⁵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、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。云々

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 (→26.5) 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たことが A.16 の説明からわかる。

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。この仕事は Gibbs²⁶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？ Helmholtz の力学モデルは熱力学に催眠術をかけたように見える。

²³O. Reynolds, *Memoir of James Prescott Joule* (Manchester Literary and Philosophical Society, 1892) の p66.

²⁴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。

²⁵Hermann 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).

²⁶J. 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

「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確定している。

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、巨視的には「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ことだ。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。

系を取り囲む外の世界は系の環境と呼ばれる。

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。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、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」(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。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、いかなる散逸のない巨視的変化も時間的に逆転させることができる。

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。「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)。

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、つまり、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

われわれが関心を持っている時間スケールより十分長い間を「十分長い間」と言っているだろう。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。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。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ので、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」。

「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」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、巨視的変化がなくなった状態を平衡状態という。

平衡状態が存在するだけでなく、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同一である。

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²⁷。

2.10 単純系と複合系

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が、そのような系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(例えば中で相分離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。

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系のことを複合系と呼ぶ。

²⁷ 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))。

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、同じ環境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。この (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に違いが観測されない系を加法的な系 (additive system) と呼ぶことにする。われわれが相手にするのは加法的な系のみである。

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ので、系の全エネルギーが体積に比例しない。重力相互作用や Coulomb 相互作用は、そのような性質を持つ。

熱力学では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) 系のみを扱う。

2.13 平衡状態の分割合体不変性

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) 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である。

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。

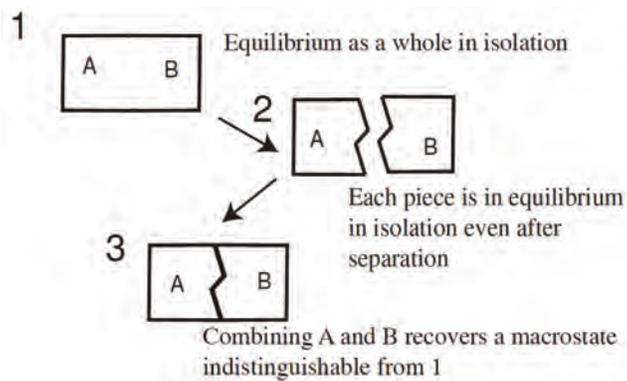


Figure 2.1: 平衡状態の分割合体不変性

図 2.1 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.

分割してできた部分系をまた継合わせると, 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.

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.

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。

3 仕事座標 — 準備 II

3.1 示量的な量

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。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 (恒等的にはゼロでない) 密度が考えられるならば、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

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、つまり密度だ。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だ。

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

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

である。

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) からわかるように、 q_i は $\{Q_i\}$ の 0 次同次関数、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 (→3.8)、熱力学で重要である。後でわかるように、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 からわかるように、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、ということではない。その理由は「熱力学の基本変数は示量変数である」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 -cone²⁸ 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* と言われる。

(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

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

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**)。証明には (3.5) の一般解を普通の準線型偏微分方程式の解法にしたがって構成すればいい。

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:

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

証明について「基礎熱力学」の 3.6 参照。

²⁸ 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。

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。

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。

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定できない。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ことから明かだろう。

3.9 熱力学の物質的舞台と物理的役者

内部エネルギー E は熱力学のカギになる物理量だから、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)、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²⁹。これらを仕事座標 work coordinates と呼び、ひとまとめにすると

²⁹ただし、実際によく取り扱われる系については、こういうことを一から考えなくていい。

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.

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 (の変化量) 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.

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:

$$\omega = \sum_i x_i dX_i. \quad (3.7)$$

もしも系が物質的に閉じているならば (→4.3), 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): $\omega = dE$. 仕事座標の例は補足 B (→B.1-B.3) にいくつかある.

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」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, たとえば電荷移動をゆっくりすれば Joule 熱損をいくらでも小さくできることである.

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で熱力学は結果を利用するだけである.

B.1 体積変化による仕事

系の体積を V から $V + dV$ へと準静的に変えるために必要な仕事の仕事形式 ω は

$$\omega = -PdV \quad (\text{B.1})$$

と書くことができる。この圧力は、力学量としての圧力である。

B.2 磁場のする仕事

磁場そのものは電荷系に仕事をするのではないので、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。それは「基礎熱力学」を見てもらうとして、通常、

$$\omega = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}. \quad (\text{B.2})$$

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

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

$$\omega = \mathbf{E} \cdot d \int_V dV \mathbf{D} = d \int_V dV \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \mathbf{E} d \int_V dV \mathbf{P}. \quad (\text{B.3})$$

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。

4 物質座標 — 準備 III

物理学者は化学をあ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。

4.1 熱力学の物質的舞台

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が、普通の熱力学座標 E および \mathbf{X} といえど物質に担われていなくてはならない。

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違い役者が演技すると舞台がかなり変化する。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}) の変化が物質的組成の受動的変化を引き起こす。このとき、実験者が介入して化学組成を維持しながら平衡を保つことは一般に不可能だ。

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できる³⁰。
- (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³¹。

処方 (2) は平衡状態を維持しながら非平衡過程を許容して自己撞着的だ。処方 (1) は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ので自然でない。この本では化学反応への不自然な介入を避けた平衡熱力学を展開する。

4.3 熱力学が依拠する基本化学

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。熱力学はそれらを、非熱的巨視物理の基本原則と同様に、経験事実の集積による原理として認める:

³⁰たとえば J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1961),

³¹I. Prigogine and R. Defay, *Thermodynamique Chimique* (Editions Desoer, 1950).

- (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) 化学平衡状態がある。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るならば、これと系の (E, \mathbf{X}) によって現時点の系の化学組成は一義的に決まる。
- (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。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、物質的に閉じた系で E および \mathbf{X} を決めると、系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。だが、第 i 物質を δN_i モルだけ系に加えても、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。

たとえば次の化学反応



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³²それらの量を表す「化学座標」は独立変数として扱いうるように見えるが、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。

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 で観察したことは、「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」とまとめられる: (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、の二つだ。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。

³²ただし、精密に考えたい人は、そのうち 25.10 を見られよ。

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、化学平衡が (E, \mathbf{X}) に単に従属して変化するだけで、化学量を記述する独立な熱力学変数は存在しない (11.9 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、系に現存するモル数 (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. そこで $\tilde{\mathbf{N}}$ を化学組成座標 chemical composition coordinates と呼ぼう.

しかし、ここで、通常の教科書のように、化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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れば、既に 4.1 にあるように、次のような問題が生じる:

- (i) \tilde{N}_i 相互には一般には関係があるから、 $\tilde{\mathbf{N}}$ は数学的な意味での独立変数の集まりではない.
- (ii) $\tilde{\mathbf{N}}$ は変数として E, \mathbf{X} とは独立でない. 特に、 $\tilde{\mathbf{N}}$ 一定の条件下では一般には仕事座標が変えられない.

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 $\tilde{\mathbf{N}}$ は座標として不適切である.

4.8 物質座標と化学組成座標

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 $\tilde{\mathbf{N}} = \{\tilde{N}_i\}$ を「化学組成座標」(chemical composition variables) 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記事 N_i を使い、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. 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. これを

「物質座標」 (materials coordinates) と呼ぼう。

$(E, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ が与える化学平衡状態は一義である (\rightarrow 4.3 (II)) が, この平衡状態でどのような化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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。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
合体することで濃度が変わると困るのだ。「基礎熱力学」の 4.9 に計算例がある。

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。

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 $\delta\mathbf{N}$ だけ系に加えれば, その物質座標は $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{N} + \delta\mathbf{N}$ に変化する³³。

4.11 反応写像: R

\mathbf{N} と $\tilde{\mathbf{N}}$ 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 \mathbf{N} である系が (E, \mathbf{X}) のもとで達成する平衡化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ を $R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N}) = \tilde{\mathbf{N}}$ 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 $\delta\mathbf{N}$ だけ化学物質を系に加えると (つまり系の物質座標を $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{N} + \delta\mathbf{N}$ と変えたとき) $R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N} + \delta\mathbf{N}) - R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N})$ が系内での実際の化学組成の変化 $\delta\tilde{\mathbf{N}}$ 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 $\tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N})$ は E, \mathbf{X} に依存して変化する。

4.12 物質座標と仕事

³³ただし, 後で見るように (e.g., 25.5), 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いつでもできる。」

3.10にある通常の仕事座標の場合(3.7)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:

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

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。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。これは電気化学のFaraday-Nernstによる起電力の計算および(仕事座標に関する)電気エネルギーと機械的エネルギーの等価性が確立する経験則である。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

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。

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17.4)。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。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。たとえば分離過程は(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、という問題であるが、実際には要らないので、ここでは考えない。

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

そもそも、内部エネルギーに変化を生じないような物理量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次元的な形はどうでもいい. あるいは二つの相が共存しているときその配置はどうでもいい.

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のことだ.

5.2 熱力学空間

ある (単純な) 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* とよぶ. 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.

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) 変数の組だ:

- (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. つまり、それらを記述したり測定するために熱力学がいらぬ.
- (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. 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.

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. 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.

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).

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?

先の方で見ると、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、たとえば、弧状連結であって欲しい.

5.7 トポロジカルな用語解説

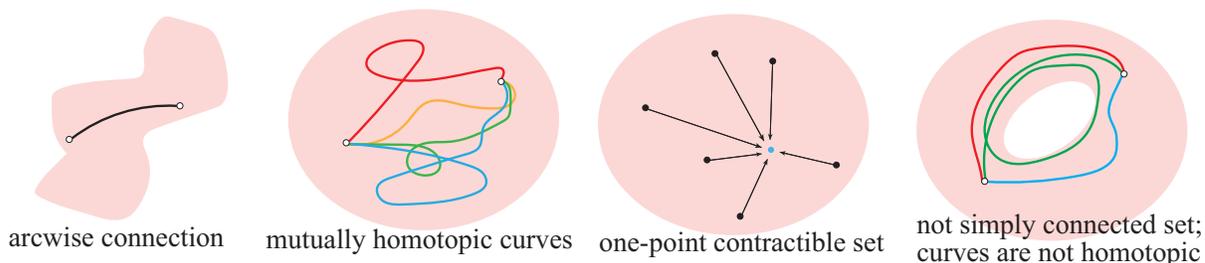


Figure 5.1: 弧状連結, ホモトピー, 一点可縮, 単連結

《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³⁴. 《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. 要するに、連続変形で一点に

³⁴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.

縮められることである³⁵.

5.8 いろいろな平衡系

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る.

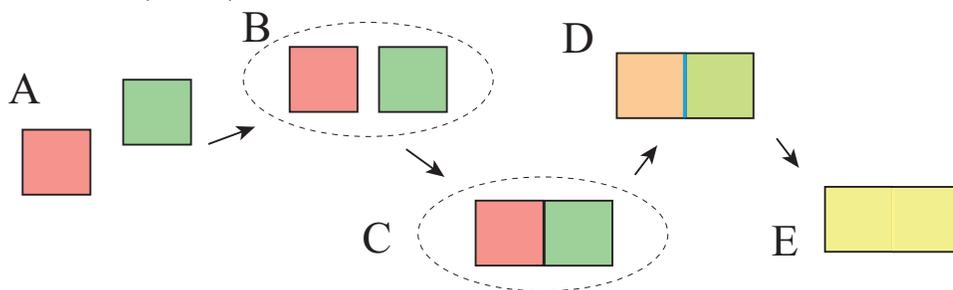


Figure 5.2: 複合系のいろいろな状態

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にもできる³⁶.

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.

³⁵ 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.

³⁶ 熱力学座標の (分割加法性でなく) 加法性が必要.

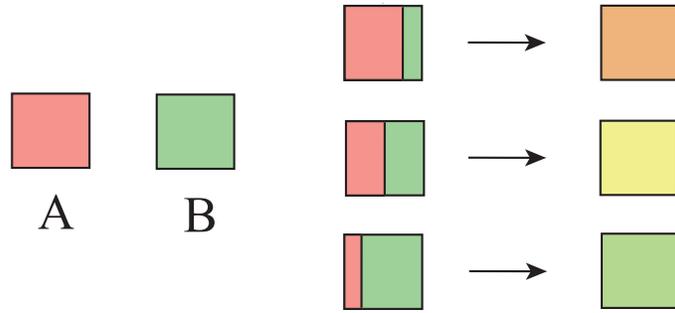


Figure 5.3: 内挿状態の生成

ここで操作座標 \mathbf{Y} がすべて加法的 (\rightarrow 2.14) であれば, 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 (\rightarrow 5.10) である. したがって, \mathcal{E} は一点可縮である.

つまり, 物質座標は加法的なので, 仕事座標さえ加法的ならば \mathcal{E} は凸集合である. 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³⁷. そこで本書では, 以下, \mathcal{E} は凸集合であるとする (\rightarrow 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.

³⁷皮肉なことに, 化学組成変数 \tilde{N} を除いては.

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。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

厳密な定義は「基礎熱力学」の6.2を見てもらうとして、大雑把にいうと、系を平衡からずらしている原因を取り除いたとき、ほとんど区別のつかない平衡状態に落ち着く状態を準平衡状態と呼ぶ。

たとえば、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、それを平衡に保つ熱浴は考えられるからそれは準平衡状態にある。

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。このような計算が可能かどうかは、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。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（→6.2）にあるとき、それを（その系について）準静的過程という。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、

注意: 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。

6.5 準静的過程の「物理」

巨視的観測は空間的に小さく時間的に速いゆらぎ（→2.5）を大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³⁸, 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.

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, 直接的な論理的関係は, 一般的には, ない.

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 (→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.

特にある変化が起こ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 (→5.4) がどのように変わるかは, 状態 S から F に行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の一つ工夫できれば求まる. この曲線に沿った過程は可逆準静的 (→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 11.11 にある).

³⁸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.

7 熱力学の‘第一法則’

7.1 符号の約束

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

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(→A.9)。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。

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だが、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。

仕事 W は既に出来上がっている巨視物理学で測定できる(→3.11)。 ΔE はエネルギーだから既存の巨視物理でのそ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気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。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(→26.3)。その際反応の進行量と移動する電化の量 q には定量的関係がある(→26.2)。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で起電力 V として電気エネルギー qV の形で取り出すことができる(例えば、26.5)。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が確立された。

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)と通常非熱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 (原理とすべきだろう).

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. 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

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. 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.

7.7 物を通さない断熱壁

7.6 にあるように断熱壁の操作的な定義のためには「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い.

「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にか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 KO とにしよう。経験上は、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) というのだ。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。このとき、日常的には、熱 Q がやりとりされたと表現する。

7.10 熱の定量化

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。 $\Delta E - \tilde{W} = Q$ 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 (巨視的物理学や化学によって) 測定できている (→7.4)。

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) であると仮定すれば、共役示強量を測定することで ΔE が決まる。

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 (→2.9)。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。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。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。

7.12 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。生成した熱はどんな系にも加えることができるべきだから、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。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。

7.13 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「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。

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の仕事と化学の仕事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 26.5) 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(とされる →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。

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)。

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* とみなすべきだろう。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。ただし、「あらわに」と書いてあるのを見落としてはいけない。

8.5 Planck の原理

Planck の原理は

「断熱過程の前後において操作座標 (\rightarrow 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。化学組成を固定すると内部エネルギーが一般に変わらなくなって上の原理に意味がなくなる。

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。

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。

注意 2: 従来の議論運びでは化学反応の可能な系ではそれが随意に凍結できるとして Planck の原理を使う。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

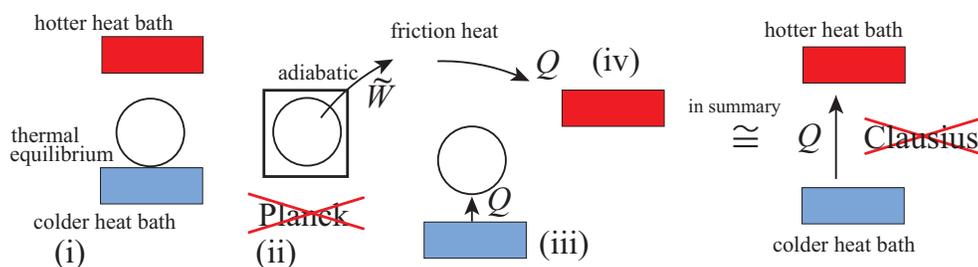


Figure 8.1: Clausius の原理は Planck の原理を意味する

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らす。

(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。)

(iv) Mayer-Joule の原理 (→7.12) によって, \bar{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.

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, 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.

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

ここまでに熱源あるいは熱浴 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あり得ない. したがって, 現実には存在しないから, 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 8.2) 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。

(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。

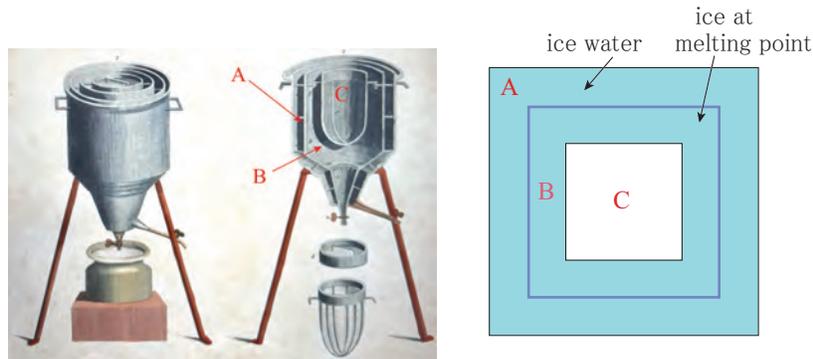


Figure 8.2: Laplace の氷熱量計

図 8.2 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た). A, B に 0°C の水を入れる。A は断熱のための水を入れるところで、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 の水をいれ、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。

8.9 Planck の原理は Thomson の原理を意味する

図 8.3 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 \bar{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。

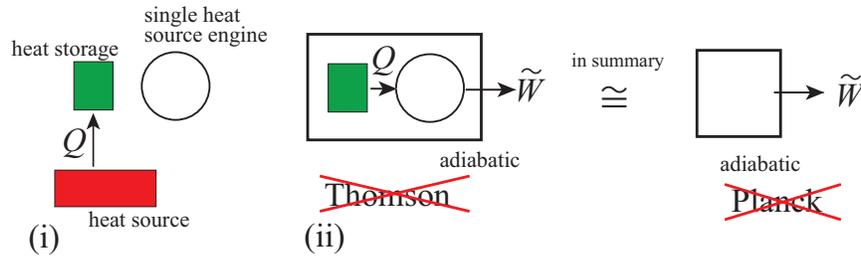


Figure 8.3: Planck の原理は Thomson の原理を意味する

8.10 Thomson の原理は Clausius の原理を意味する

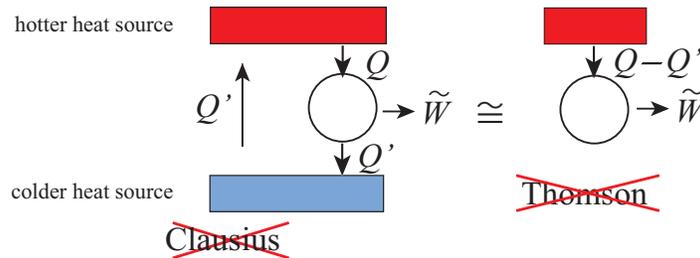


Figure 8.4: Thomson の原理は Clausius の原理を意味する

図 8.4 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 ‘Carnot の原理’

「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’ といってよい．

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

ここに必要な多変数関数の初等解析のまとめを与えるが、きちんとした本で学習してあることを前提にする。証明などは「基礎熱力学」の対応したところにほとんどある。

9.1 偏微分と方向微分

多変数関数の初等解析，例えばその連続性や偏微分も知っているだろう。

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，例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

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

9.2 偏微分の「熱力学的」記法についての注意

例えば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，例えば， $z = x - y$ 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

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

と書かなくてははいけない。

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、例えば 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、を表していて、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、少なくとも連続でないといけないので、偏微分可能性ではまったく不十分である (→9.1)。

多変数関数の線形近似が局所的に使えることが強微分可能性である。 f が偏微分可能でかつ強微分可能なら

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 \quad (9.5)$$

と書ける、これを f の全微分 *total derivative* という。

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。

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

$$\text{grad} f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \quad (9.6)$$

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 (9.5) 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

$$df = \text{grad} f \cdot dx \quad (9.7)$$

と書ける. 多変数の Taylor 展開の初めの項を

$$f(x) = f(x_0) + \text{grad}f(x_0) \cdot (x - x_0) + o[|x - x_0|] \quad (9.8)$$

と書くことができる.

9.6 偏微分の順序の交換

偏微分が微分可能なら, たとえば二変数関数の場合, 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.

9.7 Young の定理

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.

9.8 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 が曲線 C に制限されるとき, それが曲線 C の管状近傍で定義されていない限り偏微分できなくなる.

以上は自明な注意だが, このような例は熱力学に往々にして現れる. 例えば化学組成 \tilde{N} を変数に熱力学量を表現したい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 での偏微分は不可能になる.

9.9 微分形式

一般に n 次元空間に n 個の関数 f_i があるとして,

$$\omega = \sum_{i=1}^n f_i dx_i \quad (9.9)$$

を 1-形式 1-form (一次微分形式 1-form) と呼ぶ. (9.7) 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き、つまり (9.7) のように $\omega = df$ と書けるとき、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)

$$df = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (9.10)$$

を与える³⁹。

(ii) 独立変数の微分 dx_i の外微分は (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、

$$dx_1 \wedge dx_2 = -dx_2 \wedge dx_1 \quad (9.11)$$

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 (9.11) のようになる⁴⁰。

(iii) $d(fd\mathbf{x}) = df \wedge d\mathbf{x}$.⁴¹

(9.5) 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、一般に、 $d^2 = 0$ である。

9.12 閉形式

もしも 1-形式

$$\omega = \sum_i f_i(x_1, \dots, x_n) dx_i \quad (9.12)$$

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

³⁹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。

⁴⁰ベクトル積を思い出そう。

⁴¹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。

すればすぐ分かるように

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (9.13)$$

ならば ω は閉である. (9.13) 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 $\omega = dF$ (→9.7) の場合には偏微分の順序の交換可能性:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \quad (9.14)$$

を意味している.

9.13 Poincaré の補題

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 (→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⁴²に長さを持った連続曲線 C があるとする⁴³. 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

$$\int_C \omega = \int_0^1 \sum_i f_i(c(t)) \cdot c'(t) dt \quad (9.16)$$

を計算することだ.

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

⁴²「 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.

⁴³「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

$$L = \int_0^1 \|c'(t)\| dt \quad (9.15)$$

で与えられる. ただし, $\| \cdot \|$ はベクトルの長さである.

$\omega = dF$ を積分することは, $c(0) = A, c(1) = B$ であるから

$$\int_C \omega = \int_0^1 \frac{dF(c(t))}{dt} dt = F(B) - F(A). \quad (9.17)$$

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.

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.

ここで二変数の閉じていない 1-形式の例を見ておこう:

$$\omega = y^2 dx + 2x(y+1)dy. \quad (9.18)$$

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わかるように, A では $7/3$, B では $\pi/2 + 1$ になる.

(2) 次の 1 形式は閉形式である: 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

$$\xi = (-ydx + xdy)/(x^2 + y^2) \quad (9.19)$$

を考えよう. $d\xi = 0$ 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.

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:

$$\int_m \omega = \int_m f dx dy, \quad (9.20)$$

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:

$$\int_m (\omega + \omega') = \int_m \omega + \int_m \omega'. \quad (9.21)$$

当然ながら $dy \wedge dx$ の積分はマイナスになる (→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,

$$\int_m \omega \simeq f(x, y) \varepsilon_x \varepsilon_y \quad (9.22)$$

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⁴⁴. そうすると,

$$\begin{aligned} \int_M f(X, Y) dX \wedge dY &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x dx + X_y dy) \wedge (Y_x dx + Y_y dy) \\ &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x Y_y dx \wedge dy + X_y Y_x dy \wedge dx) \\ &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) [X_x Y_y - X_y Y_x] dx \wedge dy. \end{aligned} \quad (9.23)$$

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:

$$X_x Y_y - X_y Y_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{\partial Y}{\partial x} \\ \frac{\partial X}{\partial y} & \frac{\partial Y}{\partial y} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (9.24)$$

つまり,

$$dX \wedge dY = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} dx \wedge dy \quad (9.25)$$

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

$$0 = d\omega = \sum dx_i \wedge dX_i. \quad (9.26)$$

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⁴⁵

$$0 = \int_\varepsilon [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] \simeq - \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right)_{X_j^c} \varepsilon_i \varepsilon_j + \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (9.27)$$

⁴⁴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).

⁴⁵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,

$$0 = \int_{\varepsilon} [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] = \int_{\varepsilon} \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] dx_j \wedge dX_j \quad (9.28)$$

$$\simeq \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (9.29)$$

$X \rightarrow x$ 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⁴⁶

$$\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} = -1 \quad (9.30)$$

と同値である. 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い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.

⁴⁶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.

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).

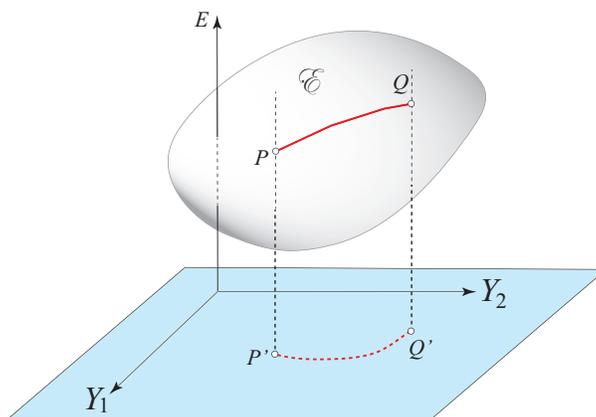


Figure 10.1: ある系の平衡状態の全体 \mathcal{E} (実際にはこれは有限集合ではないが便宜上そのように描いてある) とその中の断熱準静的可逆過程; 垂直の破線は操作座標一定の線を表す. P' から Q' に操作座標面上の赤い曲線にそって操作座標 (薄青い面がそれで張られている) を断熱準静的可逆変化させると, 内部エネルギー E は $dE = \omega + \zeta$ に従って P から Q への赤線にそって変化する.

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) 熱力学を組み立てることだ. 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⁴⁷.

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

熱力学の第二法則として Planck の原理 (\rightarrow 8.5) を使うので絵で書いておこう:

ここで「断熱過程」は, 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よく, 物質の系外とのやりとりももちろん許される.

⁴⁷その存在と一義性が気になる人は「基礎熱力学」10.1 の注参照.

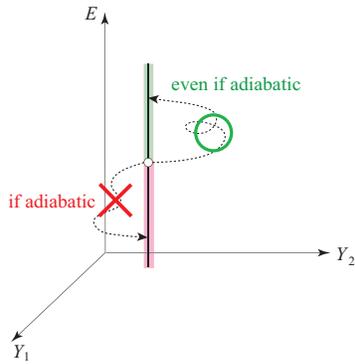


Figure 10.2: Planck の原理: 白丸の状態から赤い部分には断熱過程では行けない; 緑の部分には断熱過程でも行くことができるが, 可逆的にはない. ここで垂直の直線は操作座標が一定の過程で行き来できる平衡状態の集合である.

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} 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が P - Q を結ぶ曲線だとする (→10.1).

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).

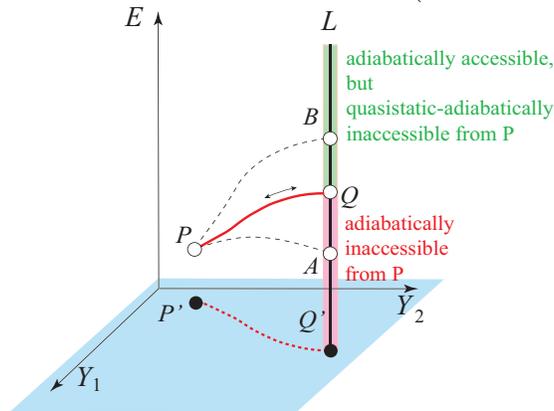


Figure 10.3: P' - Q' (図 10.1 と同じく, 赤の破曲線) に沿った一般仕事形式の積分は第二法則のおかげで一義的な解曲線 (赤い曲線) を与える. ここで直線 L は操作座標が Q' と同じ平衡状態の集合 (エネルギー軸に平行な直線) である.

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な超曲面 A_P を作れる. A_P を P を通る可逆断熱超曲面と呼ぼう.

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 に乗っており, 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 に乗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).

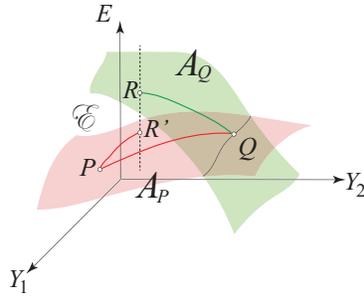


Figure 10.4: 赤い曲線は A_P の上に、緑のは A_Q の上にある。 A_Q に載っている R が A_P に載っていて操作座標が同じ R' の上にあると仮定した図が描いてある。すべて可逆なので $R \rightarrow Q \rightarrow P \rightarrow R'$ と断熱的に変化でき Planck の原理に反する。

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⁴⁸. この超曲面の積み重なり方は次の意味で単純である. 2枚の異なった断熱可逆超曲面をとる. もしも一方が E -軸に平行なある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 Planck の原理に反するので生じない.

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

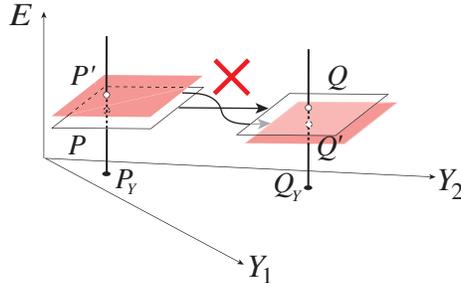


Figure 10.5: 断熱可逆超曲面の上下が入れ替わることはない; 縦の線はエネルギー軸に平行な直線とする.

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).

⁴⁸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.

\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 (→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, 操作座標面のある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⁴⁹, したがって, ある一枚の超曲面内で生じることが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・化学の視野を拡張するのだ.

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} 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 (→C.5). 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.

C.2 断熱可逆過程

任意の平衡状態をつなぐ断熱可逆準静的な過程の存在は非熱的物理・化学が保証する (→10.3).

C.3 操作座標を保っての E の変化

次の自然な仮定を置く: 「系はその環境と操作座標を変えずに可逆準静的に熱を交換することができる.」

⁴⁹とはいえ, 熱力学が取り扱える系は加法的な系であったことを忘れないようにしましょう.

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。 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。 一般には Q と Q^* は同じ状態でない。 その時は、操作座標を保持して系を可逆準静的に熱するか冷やすかすれば良い (→C.3)。

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 をつなく連続曲線が \mathcal{E} 中にある。 この曲線を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近似する極限で準静的可逆過程 (→A.6) 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 (→7.12) 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けるので、 P から Q への断熱過程が実現できる。 状況が図 C.1 の右の場合は Q から Q^* へは断熱的に行けるので、 Q から P への断熱過程が実現できる。

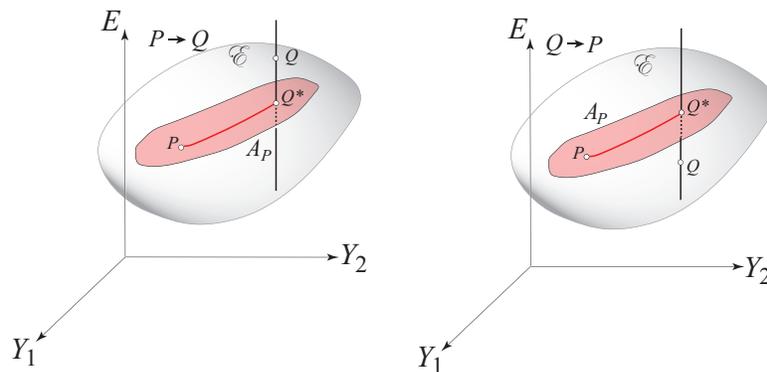


Figure C.1: 左: P から Q^* には断熱的に行ける。もしも Q^* が Q より小さな内部エネルギーを持っているならば Q^* から Q に垂直に (断熱不可逆的に) 行くことができる。右: もしも Q が Q^* より下にあると、断熱的に Q^* から Q に行くことはできない。しかし、断熱的に Q から Q^* にはいける。 P - Q^* は可逆なので Q から P へ断熱的に行ける。

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。

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の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(→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、微分同相として構わない)実数のある区間(実際には、系の内部エネルギー E の値の全体)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)をうまく捉える強微分可能関数 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としてよい。

やりたいことは、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。

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
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られれば増加する。つまり、系に準静可逆的に熱 Q を加えれば増加するということだ(→C.3)。

S は E の増加関数であるとしたから、微少量(無限小)の熱 $\delta Q > 0$ を系に加えると S は増加しなくてはならない(→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。意味のある δQ は示量量なので S 文字量的な量として構わない。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。

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。 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 $S(E, \mathbf{Y})$ が \mathbf{Y} に関して偏微分可能(実際には、強微分可能)であることが言える。

よって、 S は熱力学座標に関しても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 (→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

$$\delta Q_I = \delta Q, \quad \delta Q_{II} = -\delta Q \quad (11.1)$$

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

$$0 = \delta S = \delta S_I + \delta S_{II} = \delta Q \left(\frac{1}{\theta_I} - \frac{1}{\theta_{II}} \right) \quad (11.2)$$

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,

$$\delta S = \delta Q \left(\frac{1}{\theta_I} - \frac{1}{\theta_{II}} \right) > 0 \quad (11.3)$$

になる. 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⁵⁰. 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

⁵⁰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基礎熱力学の 3.8 にあるように微妙である. 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.

記号であって熱の微分形式とも呼ぶべきもので Q の微分を表しているわけではない; q とも書く)

$$dS = \frac{1}{T}dQ \quad (11.4)$$

で与えられる dS は状態関数の変化であるから完全微分 (\rightarrow 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.

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 (\rightarrow 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 (\rightarrow 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 \rightarrow 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.
- (4) Planck の原理 (\rightarrow 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らない, と言い換えることができる.

11.7 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 7.12) は

$$dE = dQ + \sum_i y_i dY_i \quad (11.5)$$

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

$$dE = TdS + \sum_i y_i dY_i = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j dN_j \quad (11.6)$$

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 (\rightarrow 11.7). そこでこの関係を Gibbs の関係式 Gibbs' relation という. 各項は [示強量] $\times d$ [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:

$$dS = \frac{1}{T}dE - \sum_i \frac{y_i}{T}dY_i. \quad (11.7)$$

11.8 Gibbs の関係と化学反応

4.10 で注意したように (11.7 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 $d\tilde{\mathbf{N}}$ は通常の熱力学座標 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

$$d\tilde{\mathbf{N}} \equiv R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N} + d\mathbf{N}) - \mathbf{N} \quad (11.8)$$

と書ける。

Gibbs の関係を化学組成変数 $d\tilde{\mathbf{N}}$ を使って (平衡シフトの効果も込みにして) 書き換えることもできる:

$$dE = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j d\tilde{N}_j. \quad (11.9)$$

これは物質座標の変化として $d\mathbf{N}$ を加えることと $d\tilde{\mathbf{N}}$ 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、(11.6) の $d\mathbf{N}$ にその値として $d\tilde{\mathbf{N}}$ を代入したという意味であり、 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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、(11.9) で $d\tilde{\mathbf{N}}$ 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、 $d\tilde{\mathbf{N}}$ を化学組成変数の微分と解釈すると (11.9) は Gibbs の関係式とは似て非なる式になることに注意。

11.9 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 (11.6) は

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \quad (11.10)$$

を与える。しかし、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

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \tilde{N}} \quad (11.11)$$

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。

11.10 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、あるいは何か別の理論によって熱力学の外から与えられる。

ある系や物質を記述するときに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、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 (→11.11)。

11.11 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

$$PV = NRT \quad (11.12)$$

と書かれる。ここで R は気体定数である⁵¹。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するためまずその熱力学座標を設定する。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。基本式はいくつかの経験事実に基づく。その一つはいわゆる状態方程式 (11.12) である。もう一つは E についての熱状態方程式 (*thermal equation of state*) で、理想気体では「 E は温度のみの関数である」という「事実」で

⁵¹ $R = 8.3144598 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$.

ある.

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, 定積熱容量と呼ばれる →14.6) を使って

$$E = C_V T \quad (11.13)$$

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, (11.13) と Gibbs の関係 (11.7) は

$$dS = \frac{C_V}{E} dE + \frac{NR}{V} dV \quad (11.14)$$

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 (11.14) 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

$$S = S_0 + \int_{E_0}^E \frac{C_V}{E} dE + \int_{V_0}^V \frac{R}{V} dV = S_0 + C_V \log \frac{E}{E_0} + R \log \frac{V}{V_0} \quad (11.15)$$

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:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{R}{V}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{C_V}{E}. \quad (11.16)$$

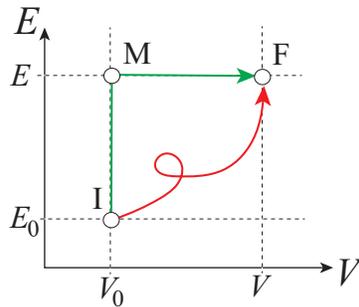


Figure 11.1:

図 11.1 緑は (11.15) 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.

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。

12.2 拘束条件付きの平衡状態

12.1 で作った複合系の壁を取り払うなどして拘束条件を減らしてから一定環境に十分長く放置すれば平衡状態が実現するだろう。一般に、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。

拘束を弱める前にも系は平衡状態にはあったのだから、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、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) 系にはいろいろなさまざまな拘束された平衡状態が可能である。

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絶対にいけないからである (→図 10.2)。これをエントロピー増大の原理 *principle of increasing entropy* 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。

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。

12.5 エントロピー最大は極大を意味しない

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 (例えば 16.6 にある例を見よ)。

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⁵²。

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は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雪道を考えることにしよう。そのような摂動が熱力学的摂動である。

熱力学的変分を定義するにはまず系の巨視的断片⁵³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断片すべてについて和をとると元の系の

⁵² \mathcal{E} の点はすべて平衡状態だから、この変分の結果の状態はまた (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。すべて安定である。

⁵³われわれの細胞内の小器官も十分巨視的である。「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。

熱力学座標と一致するように分割する⁵⁴。断片間の境界条件は変分でできた状態が(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)は維持するものとする。

熱力学座標の関数 $J(E, \mathbf{Y})$ の与えられた熱力学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。

注意. いうまでもないとは思いますが、上で定義した δJ では元の平衡状態と変分でできた複合系の平衡状態を比較するのである。

12.7 エントロピーについての熱力学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、いつも

$$\delta S \leq 0 \quad (12.2)$$

が成立する。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、 δS 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、内的拘束を弱めることまで許容すると、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。

⁵⁴前にも宣言しているように、加法的でない系は考えない。

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, 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) によって張られた熱力学空間はエントロピー S が一定の可逆断熱超曲面によって葉層分割される (\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 11.10); エントロピーは内部エネルギーと操作座標の状態関数である: $S = S(E, \mathbf{Y})$. あるいは操作座標とエントロピー S 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 $E = E(S, \mathbf{Y})$ である.

E や S (正確には $-S$) は凸関数であり, これが熱力学の数学的構造に強い制約を課している. 凸関数を扱う数学の分野である凸解析 *convex analysis* という⁵⁵については最小限の話をするにしがって小出しにしていく.

13.2 エピグラフと凸関数

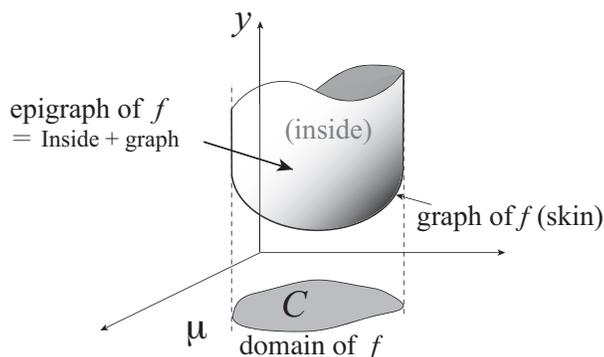


Figure 13.1: エピグラフと凸関数: 凸関数は「下に凸」

n 個の独立変数 x_1, \dots, x_n を持つ関数 f を $y = f(\mu)$ ($\mu = (x_1, \dots, x_n)$) と書くと, 連続関数 f のグラフ *graph* は $n + 1$ 次元空間 (y, μ) の中で n -次元空間中の点 μ での‘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).

凸集合 (\rightarrow 5.10) の上に定義されたエピグラフ *epi f* が凸集合の関数を凸関数 *convex*

⁵⁵バイブルは R. T. Rockafellar, *Convex Analysis* (Princeton Landmarks in Mathematics 1997; original 1970).

function という。 $-f$ 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

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、 $\lambda_i \geq 0$ かつ $\sum_i \lambda_i = 1$ とするとき、次の不等式 (Jensen の不等式 *Jensen's inequality*)

$$f\left(\sum_i \lambda_i \mu_i\right) \leq \sum_i \lambda_i f(\mu_i) \quad (13.1)$$

が成立することである。

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⁵⁶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 (\rightarrow 9.1) である。
- (3) 凸関数は強微分可能 (\rightarrow 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。

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。最初の状態のエントロピーは加法性から

$$S(E_1, \mathbf{Y}_1) + S(E_2, \mathbf{Y}_2). \quad (13.2)$$

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

$$S(E_1 + E_2, \mathbf{Y}_1 + \mathbf{Y}_2) \geq S(E_1, \mathbf{Y}_1) + S(E_2, \mathbf{Y}_2) \quad (13.3)$$

⁵⁶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。

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) ($\lambda \in [0, 1]$)

$$\lambda S(E, \mathbf{Y}) = S(\lambda E, \lambda \mathbf{Y}) \quad (13.4)$$

だから上の二つを組み合わせて

$$S(\lambda E_1 + (1 - \lambda)E_2, \lambda \mathbf{Y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{Y}_2) \geq \lambda S(E_1, \mathbf{Y}_1) + (1 - \lambda)S(E_2, \mathbf{Y}_2). \quad (13.5)$$

すなわち, $-S$ が Jensen の不等式 (13.1) を満たす. 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.

13.6 いわゆる安定条件 $\delta S \leq 0$ と凸解析

いかなる単純系のいかなる平衡状態においても熱力学的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

$$\delta S \leq 0 \quad (13.6)$$

である. 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.

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 11.3). 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. 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⁵⁷.

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,

⁵⁷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.

$x_1 < x_2 \Rightarrow f(x_1, Z) > f(x_2, Z)$). 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 13.2 から明らかだろう.

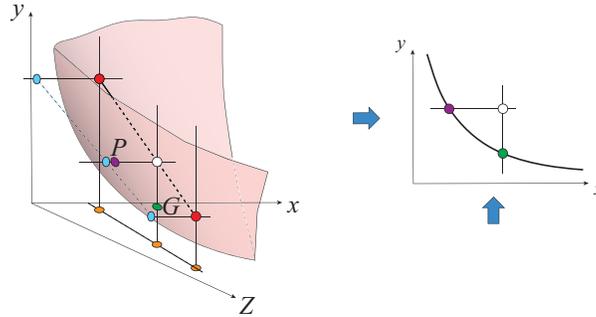


Figure 13.2: ある座標について単調減少の凸関数: 赤い点は (緑と紫の点も) 関数のグラフ (薄赤い色の曲面) 上にあり, Jensen の不等式は白丸が緑の丸 G の上か紫の丸 P の横 (右) にあることである. 水色の点は yZ -超平面に, オレンジ色の点は xZ -超平面にある. この本質は「単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である」(右の図) に尽きる. どちらの矢印の方から見ても凸関数である.

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 $-S$ は強い意味で単調減少関数である. これは勾配が $-1/T < 0$ だからだ. 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.

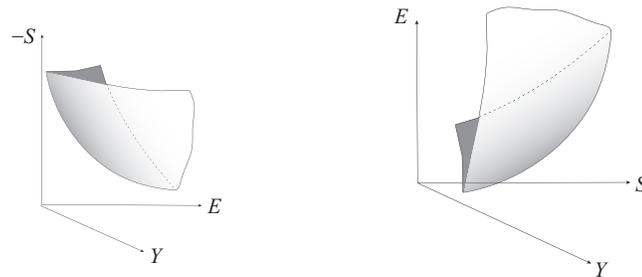


Figure 13.3: $-S$ が \mathbf{Y} を止めたとき E の凸関数で $-S$ は E の強い意味の単調減少関数であるので E は (S, \mathbf{Y}) の凸関数である.

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

$$E(\lambda S_1 + (1 - \lambda)S_2, \lambda \mathbf{Y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{Y}_2) \leq \lambda E(S_1, \mathbf{Y}_1) + (1 - \lambda)E(S_2, \mathbf{Y}_2) \quad (13.7)$$

が得られる。特に，熱力学的変分 (\rightarrow 12.6) を適用すると， E は凸なので

$$\delta E \geq 0 \quad (13.8)$$

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，

$$\delta E = \delta Q \quad (13.9)$$

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

$$\delta E \leq T\delta S \quad (13.10)$$

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

$$\delta E < 0. \quad (13.11)$$

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

$$\delta E \geq 0 \quad (13.12)$$

つまり，内部エネルギーは平衡状態で最小である。

(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

$$\delta J(S, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(S_i, \mathbf{Y}_i) - J(S, \mathbf{Y}) \quad (13.13)$$

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，単純状態や拘束条件を尊重する平衡状態の変分については，(13.12) は Jensen の不等式そのものである。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 (→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 (→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で強微分可能な関数である (→11.2)⁵⁸。これから内部エネルギーが連続で強微分可能な S と \mathbf{Y} の凸関数であることも導かれた (→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 (→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 (→11.7)。
- (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 →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 (→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⁵⁹と

⁵⁸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ある。

⁵⁹普通の場合である。

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。

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)。

14.5 もっと一般的な Clausius の不等式

ある系が一つのみ熱源でなく、系がいろいろな温度 T_i の熱源 i から熱 Q_i を(代数的に)得るとしよう(同時でもいい)。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。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。

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:

$$\delta Q = C(T)\delta T. \quad (14.6)$$

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。系に一樣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だ。

可逆準静的に熱を加えるならば (\rightarrow 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⁶⁰)

$$C_{\text{cond}}(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.7)$$

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

(14.7) から, Gibbs の関係式を使うと, 一般に,

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{cond}} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}}. \quad (14.8)$$

ここで連鎖律から (ただし, Y_i^c は $\mathbf{Y} = \{Y_i\}$ から Y_i のみ除くという意味)⁶¹

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{cond}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial Y_i} \right)_{\text{cond}, Y_i^c} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.9)$$

なので次のようになる:

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} + \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial Y_i} \right)_{\text{cond}, Y_i^c} - y_i \right\} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}}. \quad (14.10)$$

⁶⁰ 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 (\rightarrow 13.7).

⁶¹ 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。

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 (14.10) から

$$C_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (14.11)$$

が得られる。

理想気体については (→11.11) 内部エネルギー E は温度以外に依存しない。さらに理想気体 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):

$$C_P = C_V + R. \quad (14.12)$$

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

(14.12) 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。

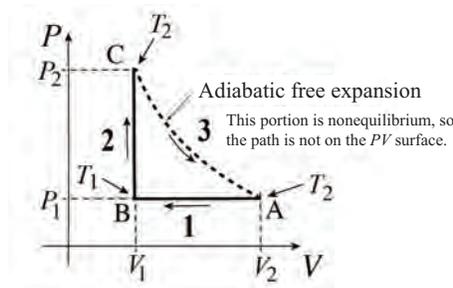


Figure 14.1: Mayer サイクル

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。

図 14.1 の中の過程 **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 $W = P_1(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) > 0$ 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 に下がっているので系が得る熱は $Q_1 = C_P(T_1 - T_2) < 0$ 。そして過程 **2** では等体積での加熱で $Q_2 = C_V(T_2 - T_1) > 0$ 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

ギーは元に戻っているから

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow R(T_2 - T_1) + C_P(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1) = 0. \quad (14.13)$$

こうして Mayer の関係 (14.12) が出た.

$Q_1 + Q_2$ は熱的に測定でき, W は力学的に測定できるので, 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 が求まるはずだ. Mayer のオリジナルな計算 (1842 年) では cal/J=3.59 が得られた.

[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]. 一立方センチの気体でこの数字を練習に出してみよう⁶². 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 $\gamma = C_P/C_V$.

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 11.11), P, V, T の関係は, 断熱可逆準静的過程では常に

$$dE = -PdV = C_V dT \Rightarrow C_V dT + PdV = 0 \quad (14.14)$$

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

$$C_V dT + PdV = C_V d\left(\frac{PV}{R}\right) + PdV = \left(\frac{C_V}{R} + 1\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP. \quad (14.15)$$

これに Mayer の関係 (14.12) を使って PV で割ると

$$C_P d \log V + C_V d \log P = 0 \Rightarrow d \log P + \gamma d \log V = 0. \quad (14.16)$$

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

⁶² $T_2 - T_1 = 1$ deg としよう. $Q_1 = -0.0013 \times 0.267 = -0.0003471$ cal, $Q_2 = 0.0013 \times 0.267/1.421 = 0.0002443$ cal だから $Q_2 - Q_1 = 0.0001028$ cal. 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 J = 0.0001028 cal \Rightarrow cal/J = 3695/1028 = 3.59. 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.

るように⁶³.

14.10 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

$$\delta S_S = \int_{T-\delta T}^T \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T}{T-\delta T} = C \left[\frac{\delta T}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 + O[\delta T^3] \right]. \quad (14.18)$$

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,

$$\delta S_B = -\frac{C\delta T}{T_B}. \quad (14.19)$$

よって, 系+熱浴の全エントロピーの変化は

$$\delta S = \delta S_S + \delta S_B = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \delta T + \frac{C}{2T^2} \delta T^2 + O[\delta T^3]. \quad (14.20)$$

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 (cf. 3.11) 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), (14.20) 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, エントロピーの変化はない.

14.11 段階的な熱のやりとり

14.10 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

⁶³理想気体のエントロピーはその基本方程式 (11.16) で与えられる. Mayer の関係 (14.12) を使ってそれを次のように書こう:

$$S = S_0 + C_V \left[\log \frac{E}{E_0} + (\gamma - 1) \log \frac{V}{V_0} \right]. \quad (14.17)$$

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 (11.13)), これは $EV^{\gamma-1}$ 一定を意味するが, そうすると (14.17) は $S = S_0$ を意味する.

可逆性による生成量を小さくできると考えられる。そこで、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 $T_m \rightarrow T_2$ の変化を実行するなら、 $T_m \in (T_1, T_2)$ 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はずである。実際、そうなる（「基礎熱力学」14.13 を読む前に自分で計算を試みることを勧める。）

この論法を繰り返すと、いろんな中間の温度の熱浴を準備すれば、窮極的には、系の温度を準静的に好きなだけ変えられることになる。その窮極に近い場合が液体系ではかなりスマートに実現できる（→14.12）。

14.12 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良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 14.2）。

こんな巧妙なメカニズムを生物がほっておくはずがない。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。

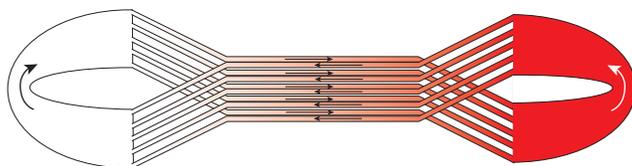


Figure 14.2: 奇網の模式図。液体を循環させるメカニズムがあれば、左右の温度を分離したまま液体を交換し続けることができる。

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。

14.13 準静的に温度を一致させられるか？

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準静的に温度を一致させられるはずである。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、状態量である内部エネルギーの変化はない:

$$W + Q_H + Q_L = 0 \quad (15.1)$$

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されなくてはならない(→14.10)。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

$$Q_L/Q_H = -T_L/T_H \quad (15.7)$$

だから

$$\eta = 1 - T_L/T_H. \quad (15.8)$$

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 (→8.12)。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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_Y = T \quad (15.13)$$

で与えられる (→11.5). 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 を使うと好都合だ. 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. この関係は, 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するには理想気体を使って理想エンジンを解析すればいい (→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)⁶⁴.
- (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 (このときも仕事をされる) (D→A).

系 (エンジン) に加えられる仕事は

$$W = - \oint_{\text{ABCD}} PdV. \quad (15.17)$$

⁶⁴これが, Watt の膨張原理である. A.4 参照.

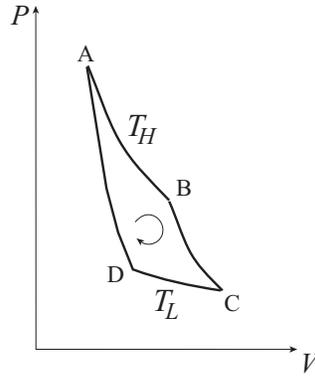


Figure 15.1: Carnot エンジンが使うサイクル過程: AB および CD は準静的等温過程, BC および DA は準静的断熱過程である.

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 $A \rightarrow B$ 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 (\rightarrow (11.13)), 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

$$Q_H = \int_{A \rightarrow B} P dV = \int_{A \rightarrow B} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \log \frac{V_B}{V_A} > 0. \quad (15.18)$$

同様の考えによって等温過程 $C \rightarrow D$ 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

$$|Q_L| = - \int_{C \rightarrow D} P dV = \int_{C \rightarrow D} \frac{RT_L}{V} dV = RT_L \log \frac{V_C}{V_D}. \quad (15.19)$$

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 (\rightarrow 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 (\rightarrow 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.

$-[S_{\text{I}} + S_{\text{II}}]$ は凸関数だから (凸関数の和は凸関数である), その最小値, つまり, $-S_{\text{I+II}}$ 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. 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

熱接触 7.11) による平衡 (熱平衡) の条件は (16.1) から

$$S_{\text{I+II}}(E) \geq S_{\text{I}}(E_{\text{I}}) + S_{\text{II}}(E - E_{\text{I}}) \quad (16.2)$$

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 (\rightarrow 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 (\rightarrow 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 (\rightarrow 11.9),

$$\left(\frac{\partial S_{\text{I}}(E_{\text{I}})}{\partial E_{\text{I}}} \right)_{\{\mathbf{Y}_{\text{I}}\}} + \left(\frac{\partial S_{\text{II}}(E - E_{\text{I}})}{\partial E_{\text{I}}} \right)_{\{\mathbf{Y}_{\text{II}}\}} = \frac{1}{T_{\text{I}}} - \frac{1}{T_{\text{II}}} \quad (16.3)$$

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。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ないことに注意。

16.3 極小畳み込み

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。証明は「基礎熱力学」の 14.6。

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：

$$S(E, Y) = \sup_{Y=Y_I+Y_{II}} [S_I(E_I, Y_I) + S_{II}(E_{II}, Y_{II})]. \quad (16.4)$$

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

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial X_I}\right)_{X_I^c} + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial X_{II}}\right)_{X_{II}^c} = \frac{x_I}{T_I} - \frac{x_{II}}{T_{II}} \quad (16.5)$$

で与えられる。ここで X^c は操作座標 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 $Y \setminus \{N\}$ 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：

$$S(E, N, Y \setminus N) = \sup_{N_I+N_{II}=N} [S_I(E, N_I, Y_I \setminus N_I) + S_{II}(E, N_{II}, Y_{II} \setminus N_{II})]. \quad (16.6)$$

ここで左辺に現れている N と Y は、それぞれ、 N_I, N_{II} および Y_I, Y_{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。

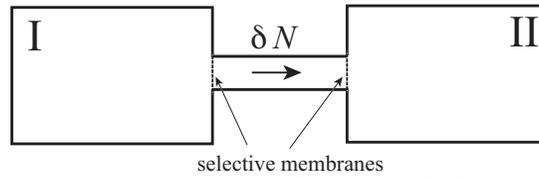


Figure 16.1: 二つの系は、今考えている目的化学物質だけを選択的に透過させる膜を介して接触している。図の真ん中の結合部分は不要であるが、目的化合物だけが交換されていることをはっきりさせるために入れてある（しかし、単離できない化合物はいっぱいあることを忘れるべきではない）。

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（→25.10）。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⁶⁵。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、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial N_{iI}}\right)_{E_I, \mathbf{X}_I, N_{iI}^c} + \left(\frac{\partial S_{II}(N_i - N_{iI})}{\partial N_{iI}}\right)_{E_{II}, \mathbf{X}_{II}, N_{iII}^c} = \frac{\mu_{iI}}{T_I} - \frac{\mu_{iII}}{T_{II}}. \quad (16.7)$$

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、極大条件から、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial V_I}\right)_{\mathbf{X}_I \setminus V_I, N_I} = \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial V_{II}}\right)_{\mathbf{X}_{II} \setminus V_{II}, N_{II}} \quad (16.8)$$

つまり、

$$\frac{P_{II}}{T_I} = \frac{P_{II}}{T_{II}} \quad (16.9)$$

⁶⁵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と）整合した（平衡）混合物である。

が成立するので、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^{66,67}。

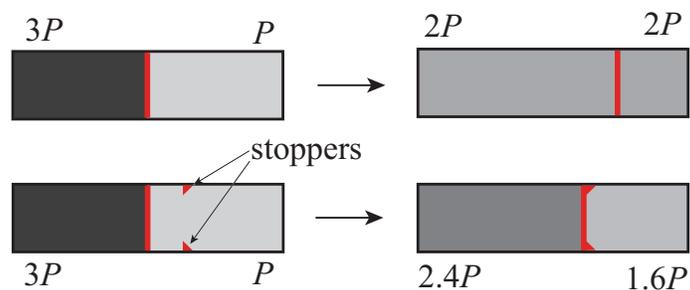


Figure 16.2: ストッパーのない場合とある場合の圧力平衡; 赤い壁は可動で透熱的とする。どちらの場合もエントロピーは与えられた条件下で許される最大値になっている。

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⁶⁸。

⁶⁶この場合でも直接的に極小畳み込み (\rightarrow 13.2) と使うことができる。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。

⁶⁷《 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。

⁶⁸一般的に言って、「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。

17 混合エントロピー

17.1 復習: 開いた系, 閉じた系

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 → 7.12) 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, 従来の熱力学の教科書では, 熱力学の '第一法則' を上のように拡張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とされる.

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るまい.

17.2 熱力学変数としての物質質量

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?

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くてはならない.

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 (\rightarrow 7.12) 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 (\rightarrow 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)]⁶⁹

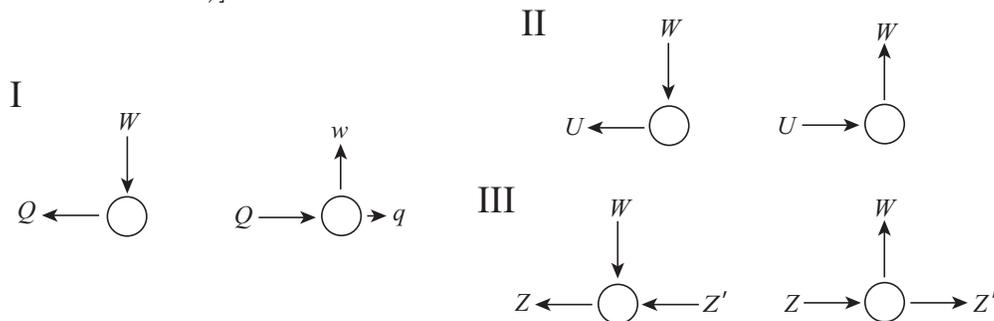


Figure 17.1: 第二法則によるありうる制限: $Q, q (< Q)$: 熱; $W, w (< W)$: 仕事; U : ポテンシャルエネルギー; Z, Z' : いわゆる質量作用. どの場合でもマルで表されている装置の状態は過程の後で元の状態に戻らなくてはならない.

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」[つまり、Clausius の意味で補償なしに (\rightarrow A.11)] という内容である.

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⁷⁰.

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「費消された残り滓」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的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

⁶⁹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 (\rightarrow 8.7), 「他に変化を残さずに」とはならない.

⁷⁰もちろん経験的に検証されている.

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(→26.5).

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⁷¹. 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⁷².

17.4 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, 25.10 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. 物質の量は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 モル添加したとき系の内部エネルギーが μdN 変化するとして

$$dZ = \mu dN \quad (17.2)$$

と書く. N は物質座標であり示量的な量である(が, 系に実際に存在する化学物質の量, 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. もちろん N_i は示量変数だ.

17.5 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ていた. 17.2 に述べてあるように, 熱力学的に, 通常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.

⁷¹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.

⁷²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ならない(第8講)

そこで一般的な Gibbs の関係 11.7 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。

17.6 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)。

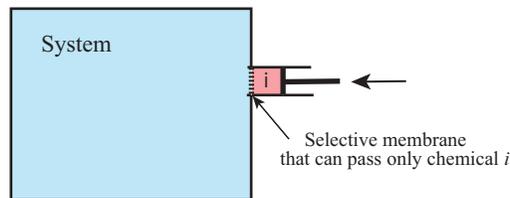


Figure 17.2: 化学ポテンシャルの操作的な定義

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⁷³。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。

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。 $\Delta A \equiv W - Q$ 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、

$$dA = -SdT + \boldsymbol{x}d\boldsymbol{X} + \mu_i dN_i + \dots \quad (17.6)$$

⁷³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; 25.10 も参照),

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 \mathbf{Y} の関数であって、本当の熱力学的関係 (E と \mathbf{Y} の関数) を与えてはくれないことに注意。

17.7 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、

$$SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (17.10)$$

これを Gibbs-Duhem の関係という。もしも一種類の化学物質しかない場合は

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT - \sum_i \frac{X_i}{N} dx_i. \quad (17.11)$$

17.8 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⁷⁴。

17.9 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がないので、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

$$P_1 = N_1RT/V, \quad (17.16)$$

$$P_2 = N_2RT/V \quad (17.17)$$

の和として理解した。これを Dalton の分圧の法則と呼ぶ。気体 1 のモル分率 x を

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (17.18)$$

と定義すれば、分圧は次のようになる:

$$P_1 = xP, \quad P_2 = (1 - x)P. \quad (17.19)$$

17.10 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⁷⁵。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 17.9 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。

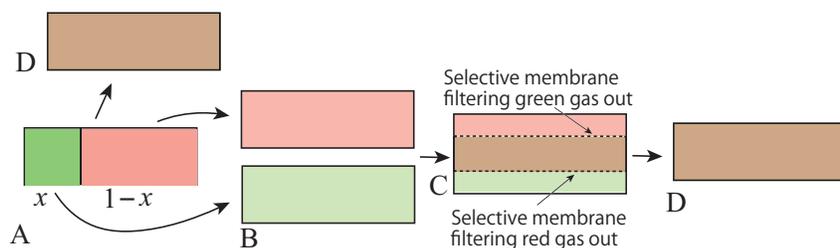


Figure 17.3: Dalton の分圧の法則

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 の混合理想気体を実現する. 温度は変わらない.

選択的透過膜を使うと Dalton の分圧の法則は気体の断熱自由膨張で理解できる.

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→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).

17.11 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 (11.15) 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

⁷⁴基準量を決める標準状態の約束のちに簡単な場合はまとめる (→25.15).

⁷⁵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.

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。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。17.15 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。

17.12 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。ここである物質の蒸気圧 *Vapor pressure* とはその凝縮相(液相や固相)と平衡にあるその物質の気相の圧力のことだ。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。

17.13 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 $\mu_A^\ominus, \mu_B^\ominus$, 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 17.8 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.

17.14 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.

$\mu_A N_A + \mu_B N_B$ の項は 17.13 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、

$$\Delta S = -NR[x \log x + (1-x) \log x] \quad (17.34)$$

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。

17.15 混合エントロピーの意味

簡単のために一対一の混合、17.11などで $x = 1/2$ の場合を考えよう。

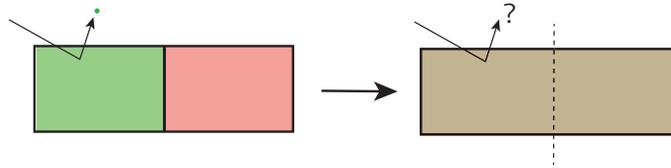


Figure 17.4: 一対一混合から粒子を取り出す実験

ここで系の左半分から粒子を叩き出す実験を考える⁷⁶ (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⁷⁷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。

⁷⁶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。

⁷⁷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。

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 ビットの情報が増えることになる。

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。

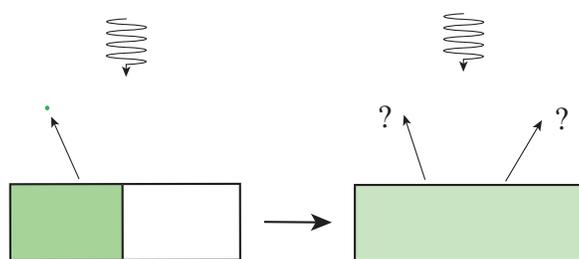


Figure 17.5: 断熱自由膨張で体積が2倍になる場合。

体積が二倍になる前は粒子は必ず左から飛び出す, 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(→17.11)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的実験手段では確認できない。

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。実際に等温過程を実現する基本的方法は、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。温度 T の熱浴と接触し続けていても、もちろん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、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 (→17.5) 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いけないので 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。等温準静的可逆過程では (17.1) から

$$dA = dW + dZ. \quad (18.4)$$

特に質量作用 Z がなければ、 dA は系に可逆的に加えられた仕事になる。

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いる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量は ΔA ですむ。

系が外に仕事をするとき、無駄なく (散逸 \rightarrow 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 もともに負だ。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

$$|\Delta A| \geq |W|. \quad (18.7)$$

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だ:

$$\Delta A \leq W + Z. \quad (18.8)$$

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。

18.3 Clausius の不等式と仕事原理

18.2 の仕事原理は Clausius の不等式 (\rightarrow 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)

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (18.9)$$

から出てくる。 $Q = \Delta E - W - Z$ 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⁷⁸

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 エネルギー減少の原理 *principle of decrease of Helmholtz energy* という。

(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 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) 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

$$\delta A \leq 0 \quad (18.14)$$

⁷⁸この事情は 12.7 で見たものと完全に並行である。

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

$E \rightarrow A = E - TS$ 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:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}}. \quad (18.16)$$

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。

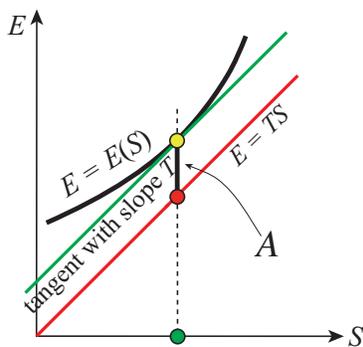


Figure 18.1: Legendre 変換

E は S の関数としては (単調増大) 凸関数である (\rightarrow 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 は凸関数なので, 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]. 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.

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]

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に正式の書き方である. しかし, (18.17) や (18.19) はまちまちだ. 少し考えればいいのだが, 筆者は余計なことは考えたくないので機械的に (18.20) の書き方に固執する. 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 (→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) (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？

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の、すなわち、 (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

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。証明は「基礎熱力学」の 18.12。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

$$f^*(x) \geq x \cdot y - f(y) \quad (18.25)$$

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⁷⁹。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：

$$f(y) \geq x \cdot y - f^*(x) \Rightarrow f(y) = \sup_x [x \cdot y - f^*(x)]. \quad (18.26)$$

この最右辺は f^{**} の定義であるから、 $f^{**} = f$ を意味している。

⁷⁹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。

18.11 Legendre-Fenchel 変換による Helmholtz エネルギーの定式化
 (18.17) を

$$-A(T) = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] = \sup_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] \quad (18.27)$$

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、

$$-A = E^* \quad (18.28)$$

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

$$(-A)^* = E^{**} = E \quad (18.29)$$

であることもわかる。もう少しあらわに書くと、これは

$$E = \sup_T |_{\mathbf{Y}} [TS - (-A)] = \sup_T |_{\mathbf{Y}} [TS + A] \quad (18.30)$$

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 (18.30) 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 (23.11 参照)。

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

$$E = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} = A + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}} = \left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}}. \quad (18.31)$$

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。

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⁸⁰. 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. $\text{epi } f$ 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 $\text{epi } f$ 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, $\text{epi } f$ 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.

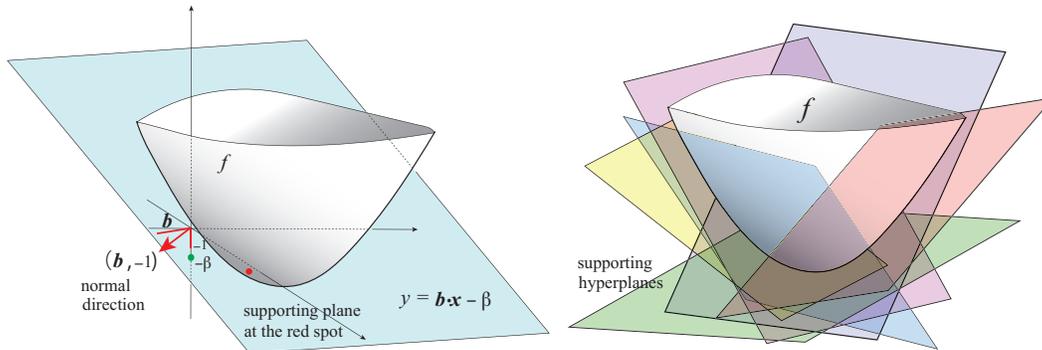


Figure D.1: f の支持超平面の例

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 $\text{epi } f$ を上側を含む (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

⁸⁰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、実は $F^* = \text{epi} f^*$ 、つまり f^* は、すでに [18.9](#) で見たように、凸関数である。

D.3 勾配不等式

f を凸関数とする。もしも f が x で微分可能ならば、

$$f(z) \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (z - x) \quad (\text{D.4})$$

が成り立つ。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.4) を二点 x と x' について書くと、任意の点 z について

$$f(z) \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (z - x), \quad (\text{D.5})$$

$$f(z) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (z - x') \quad (\text{D.6})$$

だから

$$f(x') \geq f(x) + \nabla f(x) \cdot (x' - x) \Rightarrow f(x') - f(x) \geq \nabla f(x) \cdot (x' - x), \quad (\text{D.7})$$

$$f(x) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (x - x') \Rightarrow f(x) - f(x') \geq \nabla f(x') \cdot (x - x'). \quad (\text{D.8})$$

この二つの式を加えると

$$0 \geq \nabla f(x) \cdot (x' - x) + \nabla f(x') \cdot (x - x') = -(\nabla f(x) - \nabla f(x')) \cdot (x' - x). \quad (\text{D.9})$$

つまり、

$$(\nabla f(x) - \nabla f(x')) \cdot (x - x') \geq 0 \quad (\text{D.10})$$

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⁸¹，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 A 同様， 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．

⁸¹ 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).

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として吸収される熱量に相当する.

(19.6) と (18.27) を比べると (18.31) 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 Gibbs-Helmholtz の式といい, 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 (\rightarrow 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. 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, 17.6 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いなくてはならない:

$$\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \cdot d\tilde{\mathbf{N}}. \quad (19.12)$$

特に, 化学反応が閉じた系で生じると, 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⁸². 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).

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,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.14)$$

⁸²このように, 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.

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の変分としても (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の変分に対応した変化 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 T, P 共通の断片 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等圧的であるとすると) 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の変分を課すと、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、熱力学の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 が熱力学の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 (\rightarrow 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。

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

$$d\mu = vdP - sdT \quad (19.25)$$

と書くことができる。

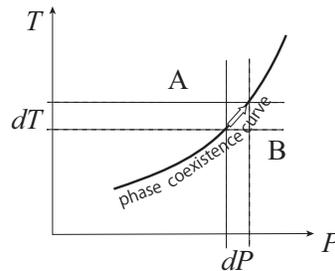


Figure 19.1: 二相共存曲線に沿って圧力を少し変えると共存温度はどう変わるか: 白矢印の傾きが知りたい。

Δ で相 $A \rightarrow B$ 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) から $d\mu_A$ と $d\mu_B$ 作って差を取ると次の式が得られる:

$$(v_B - v_A)dP = (s_B - s_A)dT. \quad (19.26)$$

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:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A}. \quad (19.27)$$

これを Clapeyron-Clausius の式 *Clapeyron-Clausius equation* と呼ぶ. $A \rightarrow B$ の潜熱を Q とすると，相変化の潜熱と Δs の関係 $\Delta s = Q/T$ から (19.27) は

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{Q}{T(v_B - v_A)} \quad (19.28)$$

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 でのこの物質の蒸気圧である。

19.10 理想希薄混合物

17.13 では Dalton の法則 (→17.9) と Raoult の法則 (→17.12) 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。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) は 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) を参考にすると (ここでは圧力 P を変えないので書かない)

$$\mu_L(T) = \mu_L^\ominus(T) + RT \log(1 - x). \quad (19.29)$$

ここで $\mu_L^\ominus(T)$ は B の純粋液体の化学ポテンシャルである⁸³。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 で見たように、

$$\mu_L^\ominus(T_m) = \mu_S^\ominus(T_m). \quad (19.30)$$

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)。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 (19.29) なので平衡条件は

$$\mu_S^\ominus(T_m - \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_m - \Delta T) + R(T_m - \Delta T) \log(1 - x). \quad (19.31)$$

⁸³この節では \ominus は純粋物質を意味する。

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)

$$\frac{\partial}{\partial T_m} [\mu_S^\ominus(T_m) - \mu_L^\ominus(T_m)] \Delta T = RT_m x. \quad (19.32)$$

μ の偏微分は (17.11) から, 融解熱を L として

$$[s_L(T_m) - s_S(T_m)] \Delta T = \frac{L}{T_m} \Delta T = RT_m x \quad (19.33)$$

なので融解点が降下する程度 ΔT は,

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{L} x. \quad (19.34)$$

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 (19.34) から期待されたよりさらに降下する. 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.

19.12 沸点上昇

気化することのほとんどない物質を液体に溶解すれば, 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相平衡にあることとなる. (19.31) に相当する式は

$$\mu_G^\ominus(T_b + \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_b + \Delta T) + R(T_b + \Delta T) \log(1 - x). \quad (19.35)$$

議論は 19.11 とまったく並行だから, L を気化熱として

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{L} x. \quad (19.36)$$

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 $P - \Delta P$ での化学ポテンシャルの一致を書き下せばいい:

$$\mu_G^\ominus(T_b, P - \Delta P) = \mu_L^\ominus(T_b, P - \Delta P) + RT_b \log(1 - x). \quad (19.37)$$

化学ポテンシャルの圧力依存性が必要であるが, それも (19.25) からわかって P の周りに Taylor 展開すれば

$$-v_G \Delta P = -v_L \Delta P - RT_b x. \quad (19.38)$$

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

$$\Delta P = Px \quad (19.39)$$

と与えられる。これは本質的に Raoult の法則 (→17.12) 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、(19.29) 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)。

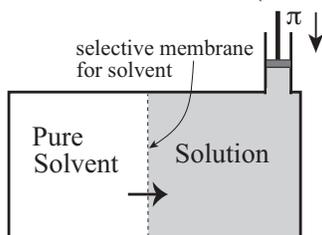


Figure 19.2: 水平の矢印は溶媒分子が侵入する傾向を表す。

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 $P \rightarrow P + \pi$ と増加しなくてはいけない。溶媒の化学ポテンシャル μ_{solv} の釣り合い条件は

$$\mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P + \pi, T) + RT \log(1 - x) = \mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P, T) \quad (19.40)$$

であるから (19.31) の Taylor 展開と同様にして van't Hoff の法則 *van't Hoff's law*

$$-v\pi = -RTx \Rightarrow \pi = nRT \quad (19.41)$$

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。

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). 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, たと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. そこでここでは内部エネルギーが二階連続微分可能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.

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. 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い.

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 (\mathbf{x} とまとめて書く) の関数として微分するとする.

注意 このユニットから 20.6 までは \mathbf{X} や \mathbf{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) は示量量 (resp. 示強量) を表すわけでもない.

ここで, 変数変換 $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{x}$ は '微分同相写像を与えるようなもの' とする⁸⁴. 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 \mathbf{x} の関数とみなして微分の連鎖律を使う:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right)_{X_j^c}. \quad (20.1)$$

⁸⁴つまり, 「滑らか」でしかも各点 \mathbf{X} の周りの n 次元小立方体を, 写される行先の点 \mathbf{x} の周りが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. \mathbf{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

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} = \left(\left(\frac{\partial}{\partial X_1} \right)_{x_1^c}, \dots, \left(\frac{\partial}{\partial X_n} \right)_{x_n^c} \right)^t \quad (20.2)$$

などを定義すると (20.1) は

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{X}} \quad (20.3)$$

と書ける。ここで第 (i, j) 成分が $\partial X_j / \partial x_i$ である次の $n \times n$ 行列を導入した:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] &= \text{matr} \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right) \\ &= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} \right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right)_{x_1^c} & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_1} \right)_{x_1^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_2^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2} \right)_{x_2^c} & \ddots & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_2} \right)_{x_2^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} \right)_{x_3^c} & \ddots & \ddots & \ddots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_3} \right)_{x_3^c} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_n} \right)_{x_n^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_n} \right)_{x_n^c} & \dots & \dots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n} \right)_{x_n^c} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (20.4) \quad (20.5)$$

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

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{a}} = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{a}} \right] \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{X}} \quad (20.6)$$

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

$$\left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{a}} \right] = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{a}} \right] \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \quad (20.7)$$

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

(20.5) 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
い、次の記法を使う:

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial(\mathbf{X})}{\partial(\mathbf{x})} = \det \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right) = \det \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right). \quad (20.8)$$

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.

特に、変数が二個の場合は

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \\ \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y. \quad (20.9)$$

20.5 ヤコビアンが行列式であることから来る計算規則

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 (20.8) 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

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)}. \quad (20.10)$$

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

$$\frac{\partial(-X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, -Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(-x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, -y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.11)$$

20.6 ヤコビアンで書いた連鎖律

(20.7) の行列式を作れば

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \quad (20.12)$$

であるが行列式はただの数なので可換だから次のように書いていい:

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)}. \quad (20.13)$$

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ふ、代数的関係になっていることに注意。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：

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.14)$$

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 が \mathbf{x} の関数なら

$$\frac{\partial(F, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & 1 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_1^c}. \quad (20.15)$$

特に、二変数の場合は

$$\frac{\partial(F, y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y. \quad (20.16)$$

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

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)} = 1 \quad (20.17)$$

だが、これに (20.14) を使うと

$$1 = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.18)$$

つまり,

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} = 1 \bigg/ \frac{\partial(A, B)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.19)$$

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, たとえば

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = 1 \bigg/ \frac{\partial(x, Y)}{\partial(X, Y)} \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y = 1 \bigg/ \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_Y. \quad (20.20)$$

たとえば, (比熱 C_V については →14.6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 1 \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V}. \quad (20.21)$$

この関係は, このように代数的に書くと単純な関係に見えるが, 解析的にはかなり自明でない.

代数的計算がいいのだから次のようなこともできる:

$$\frac{\partial(x, X)}{\partial(y, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(x, X)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(x, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.22)$$

偏微分係数に翻訳すれば

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_X = - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \bigg/ \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y. \quad (20.23)$$

$x = P, y = T, X = V$ と置くと

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (20.24)$$

ここで α は等圧熱膨張係数, κ は等温圧縮率 である:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (20.25)$$

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ので

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_j} \right)_{Y_j^c} = \left(\frac{\partial y_j}{\partial Y_i} \right)_{Y_i^c} \quad (20.26)$$

が成立する。熱力学ではこの関係を Maxwell の関係 という。たとえば仕事座標として体積のみを持つ気体では

$$dE = TdS - PdV \quad (20.27)$$

であるが、これについては Maxwell の関係は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (20.28)$$

を与える。物理的には、これは驚くべき関係である。

20.10 ヤコビアンによる Maxwell の関係の統一的表現

Maxwell の関係は内部エネルギーについてだけでなくいろいろあるが、記憶すべき公式は次のただ一つだ:

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.29)$$

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。この式はすでに 9.18 で導かれている。

20.11 ヤコビアン計算のルールまとめ

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:

(i) 符号についてのルール (→20.5): 文字の水平な入れ替えあるいは文字の符号を変えると全体の符号が変わる:

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)}. \quad (20.30)$$

$$\text{たとえば } \frac{\partial(-X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.31)$$

(ii) 連鎖律 (→20.6): 分母子に同じ因子 $\partial(\dots)$ を乗じて除してもいい:

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.32)$$

(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

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.33)$$

21 エントロピー弾性

21.1 輪ゴムの実験

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。

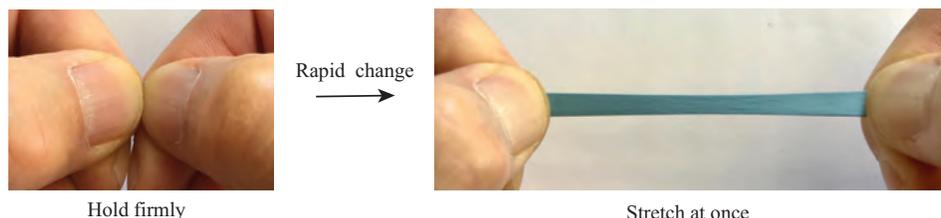


Figure 21.1: 幅広の輪ゴムを強く急速に引き伸ばすと、この系については断熱可逆準静的過程が近似的に実現できる。

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⁸⁵。

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。

⁸⁵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。

(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。

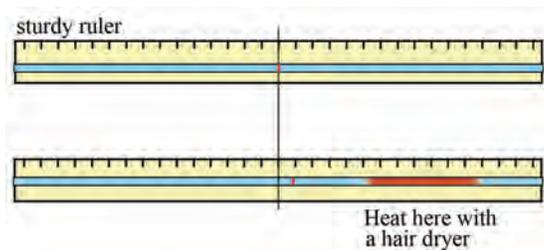


Figure 21.2: (3) を示す実験. 丈夫な物差しに張った輪ゴムに印をつけておいて一部分を加熱すると目印が加熱された方に少し動く.

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 を増加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 で張られていて、Gibbs の関係 [11.7](#) 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:

$$(1, 2) \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S > 0, \quad (3) \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F < 0, \quad (4) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L > 0. \quad (21.2)$$

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、条件 $S = \text{const}$ が断熱条件を表す。

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。

$$(1, 2) \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} > 0, \quad (3) \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} < 0, \quad (4) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} > 0. \quad (21.3)$$

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)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} = 1 \quad (21.4)$$

か比熱を使うことだ。まず連鎖律 (20.32) と Maxwell の関係を使おう:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)}. \quad (21.5)$$

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):

$$\frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} \frac{\partial(L, T)}{\partial(L, S)} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \frac{T}{C_L}. \quad (21.6)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \frac{T}{C_L} \quad (21.7)$$

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:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)}. \quad (21.8)$$

(4) には (T, L) の因子があるからこれを入れよう。20.11 の (i) 符号についてのルールも使って:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(T, F)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T. \quad (21.9)$$

力を増すと長さは伸びるはずだ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。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; 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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(L, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(F, L)} \frac{\partial(F, L)}{\partial(L, T)} = -\frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L < 0. \quad (21.10)$$

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だったから (→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⁸⁶。

エントロピーは 17.15 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 (21.10) 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。

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? 上の「解釈」に基づくなら、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、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L > 0? \quad (21.11)$$

やることはいつもの通りだ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L = \frac{\partial(S, L)}{\partial(F, L)} = \frac{\partial(S, L)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(F, L)} = \frac{C_L}{T} \left/ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \right. > 0 \quad (21.12)$$

⁸⁶《 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 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)):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0 \quad (21.13)$$

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21.3参照)。

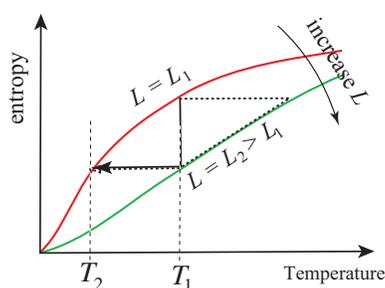


Figure 21.3: はじめ系の温度は T_1 である。温度一定の下で L を増加させる: $L_1 \rightarrow L_2$ 。これで系のエントロピーが減少する。次に断熱可逆的に L をもとの長さに戻す。エントロピーは保たれるので、温度は T_2 まで減少する。点線の過程ははじめに急にゴムを引っ張ったときに起こったことである。

21.7 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の関係式は

$$dE = TdS + BdM \quad (21.14)$$

となる。外部磁場 B をかけて磁気モーメントをそろ得ることとゴムバンドに力をかけて引っ張ることによいアナロジーが成立する⁸⁷。つまり、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S > 0 \quad (21.15)$$

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21.3で L を B に置き換えるだけでわかる。

⁸⁷Y. 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る。

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ある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。熱力学では、初めの状態は平衡状態であり、最後に到達する状態も平衡状態である。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、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、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。そこで興味の内容は、その意味する結果である、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⁸⁸

孤立系について⁸⁹、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。複合系の場合も、その内部の拘束条件に抵触しない限り結果は上と同様である。しかし、内的拘束条件を摂動が変えてしまう場合には

$$\Delta S > 0 \quad (22.2)$$

でありうる。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

⁸⁸これは本質的に 12.4 の繰り返しである。

⁸⁹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。

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 (\rightarrow 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」と言われる. 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

$$\Delta S + \Delta S_{\text{res}} \leq 0 \quad (22.3)$$

変えられる. 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, この不等式も全体の $(-)$ 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.

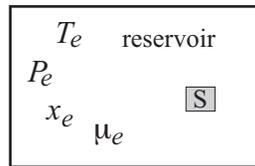


Figure 22.1: 系 S は巨大な孤立系の一部であり (全体が巨大なので) 示強変数 T_e, P_e などは一定に保たれていると考えてよい. これらの共役変数 (S, V , など) は系と残りの部分との間で自由にやりとりできるとする.

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. 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について, (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。

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

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{1}{T_e} \delta E - \frac{P_e}{T_e} \delta V + \frac{x_e}{T_e} \delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \delta N. \quad (22.6)$$

と書けて、系については ΔS を δ のついた状態局所的な⁹⁰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

$$\delta^2 S \leq 0 \quad (22.9)$$

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 (\rightarrow 13.5) から直ちに得られることに注意。

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 (\rightarrow 13.10) から直ちに得られることに注意⁹¹。

⁹⁰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。

⁹¹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。

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:

$$\delta^2 E = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_i \delta Y_j \geq 0. \quad (22.12)$$

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, 二次形式

$$\sum A_{ij} x_i x_j \quad (22.13)$$

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

$$\det(A_{kl}) \geq 0. \quad (22.14)$$

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:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Y_i^2} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.15)$$

つまり, Y_i の共役示強量を y_i などとして

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.16)$$

これを Le Chatelier の原理 *Le Chatelier's principle* という.

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,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_Z \geq 0 \quad (22.17)$$

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)))

$$\delta^2 E = \delta T \delta S - \delta P \delta V + \delta x \delta X + \sum \delta \mu \delta N > 0 \quad (22.18)$$

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、(22.17) 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:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y \quad (22.19)$$

の一例である。これは次のように示すことができる。まず

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_Y. \quad (22.20)$$

(22.20) から

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} \frac{\partial(y, Y)}{\partial(x, Y)} \frac{\partial(x, Y)}{\partial(y, x)} = - \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \quad (22.21)$$

なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y + \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_Y^2. \quad (22.22)$$

右辺第二項は非負なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y. \quad (22.23)$$

たとえば $X = S$ ならば

$$C_P \geq C_V. \quad (22.24)$$

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). 「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.

熱力学空間の各点で (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. 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).

23.2 相とは何か

精密に「相」を定義するのは簡単でない. 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. 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). 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 23.1).

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りうる. 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, 相変化の数学的特徴づけは: 相変化とは S と操作座標 \mathbf{Y} の関数として E

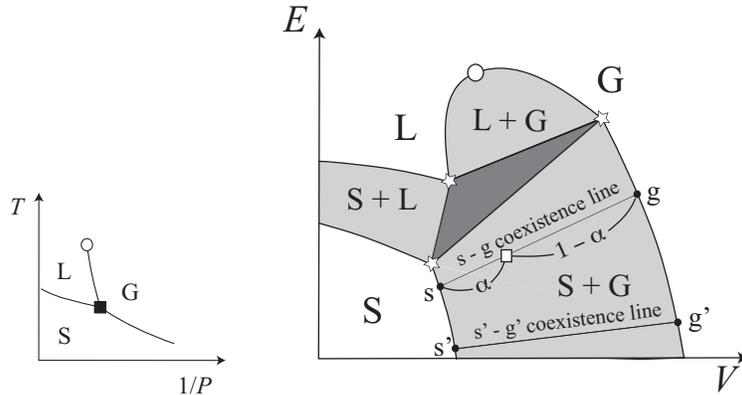


Figure 23.1: 熱力学空間に書き込まれた相図. 白丸は臨界点を示し, 黒い丸と黒い三角形は三重点を表している. 灰色の部分は一相共存状態である. あまり正確な図でもないが, 言いたいことは, 普通よく見る相図 (左) にある共存線や三重点が熱力学空間では (たとえば気液共存と言っても気相と液相のいろいろちがった量の比が可能なことに対応して) 面に展開されることである. より詳しい説明については「基礎熱力学」の図 23.1 参照.

が滑らかさを低下させることである. 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.

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 (→5.5) が共役な熱力学的場 (→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.

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. $S = S_I + S_{II}$ を最大にしないといけない (→12.4). Gibbs の関係は

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{x}{T}dX - \frac{\mu}{T}dN \quad (23.1)$$

だから、 δ で仮想的変化⁹²を意味するとすれば、平衡条件は

$$\delta S = \frac{1}{T_I} \delta E_I - \frac{x_I}{T_I} \delta X_I - \frac{\mu_I}{T_I} \delta N_I + \frac{1}{T_{II}} \delta E_{II} - \frac{x_{II}}{T_{II}} \delta X_{II} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}} \delta N_{II} = 0. \quad (23.2)$$

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

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) \delta E_I - \left(\frac{x_I}{T_I} - \frac{x_{II}}{T_{II}} \right) \delta X_I - \left(\frac{\mu_I}{T_I} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}} \right) \delta N_I. \quad (23.3)$$

よって、一般に次の等式が要求される:

$$T_I = T_{II}, \quad x_I = x_{II}, \quad \mu_I = \mu_{II}. \quad (23.4)$$

最も普通の場合は $X = V$, $x = -P$ だ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。

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しうる (N_I, N_{II} が変化しうる).
そのため TP 相共存曲線は図 23.1 に見たように面になる。

23.6 相変化による変化の方向

勾配不等式 D.4 を凸関数 E に使えば (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。

たとえば、 $\Delta P \Delta V \leq 0$, つまり,

$$(P_{II} - P_I)(V_{II} - V_I) < 0 \quad (23.8)$$

⁹²相境界をまたいだ、熱力学座標の交換を許した熱力学的摂動である (\rightarrow 19.7).

は低圧相の方が一定物質あたり体積 (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、液体の水より氷の方が一気圧のもとでは体積が大きい。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、固体の方が流体よりもエントロピーは大きくなくてはならない、ということを意味している。実際そのようなことが ^3He で起こる (図 23.2 赤い矢印の相変化)。

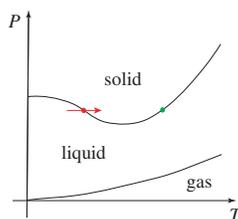


Figure 23.2: Pomeranchuk 効果

Fig. 23.2 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といけない。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

磁性体が強磁性体になったとする。その磁化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 (\rightarrow 5.1)。つまり、磁化ベクトル M の方向は熱力学が相手にしない巨視的観測量の例だ。

23.8 純粋物質の相平衡

ϕ 個の相が共存しているとすると、 μ_x を相 x での化学ポテンシャルとすると、次の $\phi - 1$ 個の等式が満足されなくてはならない:

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P) = \cdots = \mu_\phi(T, P). \quad (23.9)$$

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、三相共存状態の 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 (→23.3)。

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。

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 ($j = 1, \dots, c$):

$$\mu_{\text{I}}^j(T, P, x_{\text{I}}^1, x_{\text{I}}^2, \dots, x_{\text{I}}^{c-1}) = \mu_{\text{II}}^j(T, P, x_{\text{II}}^1, x_{\text{II}}^2, \dots, x_{\text{II}}^{c-1}) = \dots = \mu_{\phi}^j(T, P, x_{\phi}^1, x_{\phi}^2, \dots, x_{\phi}^{c-1}). \quad (23.10)$$

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 (x^1, x^2, \dots, x^{c-1}) がわかっていなくてはならない。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 $x_{\text{x}}^1, x_{\text{x}}^2, \dots, x_{\text{x}}^{c-1}$ ($x = 1, \dots, \phi$) 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。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.
- (2) ある純物質の三重点が相図全体で幾つあるかというような問題は相律に答えられる問題ではない.
- (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それらが共存するかどうかは, 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.

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 変換で得られることを見た. これから逆変換も可能で, E の凸性から $(-A)^* = E^{**} = E$ 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ないのか? 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.

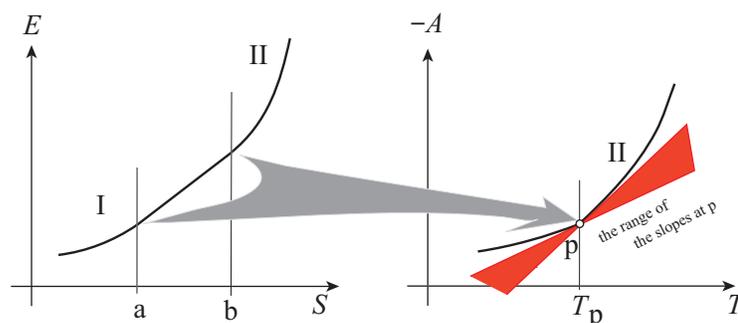


Figure 23.3: ab の間でエントロピーは変化するが温度は一定であるとすると, E のグラフは ab 間では一定の傾きを持つ. この部分は Legendre-Fenchel 変換ではその傾きに対応した温度の一点に変換され A が微分不可能になる. しかし, p で $-A$ に接する直線群の傾きの範囲 (つまりエントロピーの範囲; 赤い扇形) は A のグラフからも失われていないので復元できる. もちろん元の点が「矢印」の根元のどこから来たかはわからなくなる. これが T が熱力学座標として採用できない理由である.

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 を測定可能な反応熱 ΔH から決定することだった。Gibbs-Helmholtz の式 (19.7) を積分すると

$$\Delta G = -T \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.1)$$

が得られるが、反応熱 ΔH から $\Delta G(T_0)/T_0$ を決定するすべがない。

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、彼は $T \rightarrow 0$ の極限で

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (24.2)$$

が成立し、上に述べた困難は解消すると考えた。

彼の主張は次のように説明できる。(24.1) から次の式が導ける:

$$\Delta G = \Delta H - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{\Delta G(T_0) - \Delta H(T_0)}{T_0} T. \quad (24.3)$$

L'Hospital の定理と (24.2) は $T_0 \rightarrow 0$ の極限で (24.3) の最後の項が消えることを意味するから問題は完全に解決する:

$$\Delta G = \Delta H - T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT. \quad (24.4)$$

24.3 Nernst の主張の帰結: 熱力学の第三法則

$(\Delta H - \Delta G)/T = \Delta S$ だから、(24.4) を出すのに使った極限で

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (24.5)$$

(24.5) は絶対零度の極限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, $T \rightarrow 0$ 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 (24.5), あるいはこの主張が基づいている (24.2) のような式を熱力学の第三法則あるいは Nernst の原理と呼ぶ.

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⁹³) 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. しかし, このような異なったセクターに属する化合物同士も反応しうる. 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いいのか? 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と言っているのだ. 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ゼロとおいてよいことであることを指摘した. そこで

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (24.6)$$

を Nernst-Planck の定理という.

⁹³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.

25 化学反応と化学平衡: 概論

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) に依存して変化しうる (→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。

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。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)⁹⁴。

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

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⁹⁵。ここで平衡定数が K ⁹⁶ 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⁹⁷ 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

⁹⁴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。

⁹⁵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。

⁹⁶このような条件は後に熱力学によって導かれる (→25.20)。

⁹⁷単位は mol/l である。

にある化合物の量)は化学組成変数で $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (1, 1, 1)$ 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⁹⁸、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、たとえば、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 (→25.20) 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として) $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ のままである。しかし、化学組成変数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 (→??) のうちどれか一つに指定された 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⁹⁹。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 $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ と取るのが都合がいいだろう。

(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、その化学組成変数もこれに等しい) 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、その化学組成変数もこれに等しい) 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 $(1, 1, 1)$ とするのが都合がいいだろう。

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独立性の二つに対応している。

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変数を導入してきた。それは、われわれが化学物

⁹⁸ 同一の化学組成変数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 (→??)。

⁹⁹ 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 (→25.10)。

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。このゆえに、たとえば、次のような全ての教科書に見られる表式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \quad (25.2)$$

は無意味な式になる。そこで化学反応は好きなときに凍結できるという人工的仮定を従来の化学熱力学はおいてきた。第二法則さえその過程のもとで記述されている。

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変数 $\tilde{\mathbf{N}}$ が必要になる。

25.5 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の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} ' は化学組成変数 $\tilde{\mathbf{N}}$ と解釈する。

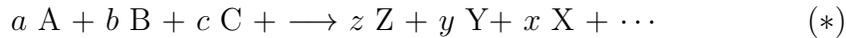
より詳しく言うと (すでに 25.2 で議論した例参照):

- (I) 閉じた系では、ある過程 (通常の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。

25.6 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 (化学組成変数) 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．

上の反応の表式で左辺を原系 *original* あるいは 反応系，右辺を生成系と呼ぶ．熱力学を考えるとときは上の反応表式をもっと代数的に

$$\sum_i \nu_i C_i = 0 \quad (25.3)$$

のように表示する．ここで ν_i は化学物質 C_i の一般化学量論係数と言われ，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 (25.3) をより一般的に

$$\sum_i \nu_i^b C_i = 0 \quad (25.4)$$

と書く．

25.7 化学反応進行度

(25.3) で反応が右に進行して 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， 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：

$$\delta\xi = \frac{\delta\tilde{n}_i}{\nu_i}. \quad (25.5)$$

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．(25.4) で反応が右に進行して 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，

$$\delta\tilde{n}_i = \sum_b \nu_i^b d\xi^b. \quad (25.6)$$

25.8 化学反応式はいかなる過程を表しているか

(25.3) あるいは，25.6 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。

25.9 van't Hoff の平衡箱

25.6 の反応 (*) が平衡に保たれている状態 (つまり 25.8 の b)) を維持観察しようとする装置が van't Hoff の反応箱である。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 (25.5) 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。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、25.8 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。

25.10 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。

25.9 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。たとえば、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¹⁰⁰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。

25.11 化学反応による Gibbs エネルギーの変化

(25.3) 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、反応による Gibbs エネルギーの変化は

$$\delta G = \sum \mu_i \delta \tilde{N}_i = \delta \xi \left(\sum \nu_i \mu_i \right). \quad (25.7)$$

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

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i. \quad (25.8)$$

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 25.9 に現れている $\Delta\mu_i$ だけである。これは

$$\Delta\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^\ominus \quad (25.9)$$

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 (25.8) で $\Delta G = 0$:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^* = 0 \quad (25.10)$$

¹⁰⁰ 化学量論的混合物を透過させる選択的透過膜でもいい。

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

$$\sum_i \nu_i \Delta \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus \equiv \Delta G^\ominus \quad (25.11)$$

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 [25.18](#) に至るユニット参照。

25.12 反応 (Gibbs) 自由エネルギー

[25.11](#) 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、[\(25.11\)](#) と同様に、

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (25.12)$$

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。 $\Delta G < 0$ であれば熱力学は生成系が生じることに熱力学は異議を唱えない。とは言っても、それが実現する保証はない ([→12.4](#))。

25.13 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過程 (たと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。

25.14 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

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log P_i. \quad (25.13)$$

ここで、 μ_i^\ominus は標準状態の化学ポテンシャルであった (→17.8, 17.9). 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 f というものを定義し

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log f_i \quad (25.14)$$

などを書く. 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¹⁰¹

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log x_i. \quad (25.15)$$

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) a_i を使って (25.15) の形の式を維持する:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log a_i. \quad (25.16)$$

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化学組成座標で表現しなくてはならない. ??にある実例参照.

25.15 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.

($T = 298.15$ 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

$$\Delta H_f^\ominus = 0 \quad (25.17)$$

ときめる. 同様に, $T \rightarrow 0$ K 極限での安定な単体の生成エントロピーは

$$\Delta S_f^\ominus = 0 \quad (25.18)$$

¹⁰¹標準状態の異なった取り方もある (→25.15). ここでは純粋状態 (i.e., $x_i = 1$) が標準状態である.

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 (→25.16, 25.17)。ただし、 X^\ominus なる量は標準生成 $X (= S, H, \dots)$ から決める。こうして、標準 Gibbs エネルギーがもとまる:

$$G^\ominus = H^\ominus - TS^\ominus. \quad (25.19)$$

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。

25.16 標準生成エンタルピーはどう決めるか¹⁰²

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の ΔH は加法的

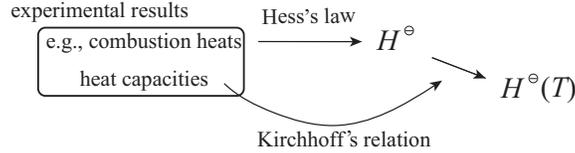
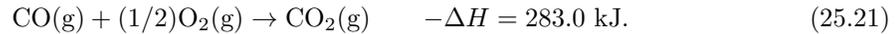


Figure 25.2: どうやって標準エンタルピーを測定できる量から決めるか; まとめ

である。これが Hess の法則である。次の反応熱は測定できる:

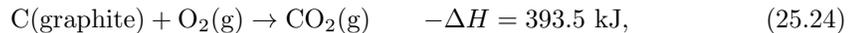


第一の式から第二の式を引けば



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)。たとえば、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。

この換算のためには、いろいろな温度での ΔH が必要になる。反応 $\sum \nu_i C_i = 0$ 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、

$$\Delta H(T) - \Delta H(T') = \sum_i \nu_i H_i(T) - \sum_i \nu_i H_i(T') = \sum_i \nu_i [H_i(T) - H_i(T')] \quad (25.27)$$

¹⁰²例は Guggenheim p242 からとった。

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,

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_i}{dT} = \sum_i \nu_i C_i \quad (25.28)$$

なので (この関係は Kirchoff の関係と呼ばれている), これを積分することで $\Delta H(298.15)$ が得られる。

25.17 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

$$S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0) = R \log \sigma \quad (25.29)$$

が必要である。これから

$$S^\ominus(298.15 \text{ K}) = \{S^\ominus(298.15 \text{ K}) - S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0)\} + R \log \sigma \quad (25.30)$$

となる。 $\{ \}$ の中は熱測定によるエントロピーと呼ばれる。 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 ($S^\ominus(298.15 \text{ K})$ 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 , N_2O , NO , H_2O 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, たとえば **24.5** を思いだそう)。

(25.30) の $\{ \}$ 中, つまり熱測定によるエントロピーを求めるには, 相変化の寄与もすべて含めなくてはならない。

25.18 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

$$\Delta G_f^\ominus = \Delta H_f^\ominus - 298.15 \Delta S_f^\ominus \quad (25.31)$$

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 $\Delta G_f^{\ominus'}$ が使われる。 ΔG_f^\ominus と同様に定義されるが, 化合物が $\text{pH}=7$ 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¹⁰³。

25.19 物質座標から化学組成変数をどうやって求めるか

化学平衡の条件は

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N}) = 0 \quad (25.32)$$

¹⁰³たとえば, Chapter 3 of Voet, Donald; Voet, Judith G. *Biochemistry*, 4th Edition (Wiley) を見よ。

である。平衡組成が \tilde{N}^e であるならば、それと一致するよう物質座標を取ることができる: $\mathbf{N} = \tilde{N}^e$ 。したがって、

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \tilde{N}^e) = 0 \quad (25.33)$$

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{N}^e を知っているわけではない。そこで、(25.32) と \mathbf{N} から \tilde{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:

$$\tilde{N}^e = \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu}\xi. \quad (25.34)$$

ここで $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \dots)$ (\rightarrow 25.6) である。 μ_i は \tilde{N}^e で表現されているから ξ は次の式を満たす:

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu}\xi) = 0. \quad (25.35)$$

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(25.35)は一義的な解 ξ を持つ。 よって、(25.34) から \tilde{N}^e を決めることができる。

25.20 化学反応の平衡条件: 質量作用の法則

化学反応(25.3)の平衡条件は¹⁰⁴

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\ominus + RT \log a_i]. \quad (25.36)$$

である。この式は

$$-\Delta G^\ominus \equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^\ominus(T, P) = RT \log \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right). \quad (25.37)$$

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

$$K(T, P) = e^{-\Delta G^\ominus/RT} = \frac{\cdots a_p^{\nu_p} \cdots}{\cdots a_r^{-\nu_r} \cdots} \quad (25.38)$$

¹⁰⁴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. (25.38) 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.

$$-\Delta G^\ominus = RT \log K \quad (25.39)$$

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 →26.14) これを化学反応の親和力 *affinity* と呼ぶことがある.

25.21 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

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (25.40)$$

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,

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT} \quad (25.41)$$

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.

(25.40) 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. (25.41) 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.

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¹⁰⁵. 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.

26.2 Faraday の電気分解の法則

Daniell 電池(→26.22)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気的に中性化して金属銅が析出する.

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¹⁰⁶. 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 の電気分解の法則にまとめられた.¹⁰⁷

Faraday の電気分解の第一法則: 電気分解において反応進行度の変化量 $\Delta\xi$ は電解質を通過した総電気量 Q に正比例する.

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.

式で書くと $\Delta\xi$ 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

$$\Delta\xi = \frac{Q}{F} \quad (26.1)$$

と書ける. ここで F は Faraday 定数 *Faraday's constant* ($= e \times N_A = 96485 \text{ C/mol}$) である.

¹⁰⁵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.

¹⁰⁶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. 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と言われる.

¹⁰⁷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.

26.3 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 26.2 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，電子を失うことを酸化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が生成するから，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

26.4 電極の名称

26.3. ですで見たとように，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，陰イオン(アニオン)が近づいて行く電極をアノードという。

図 26.1 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あり，電流が出て行く方がカソードである。

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¹⁰⁸。

26.5 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 26.1 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。

図 26.1 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) 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て

¹⁰⁸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。”

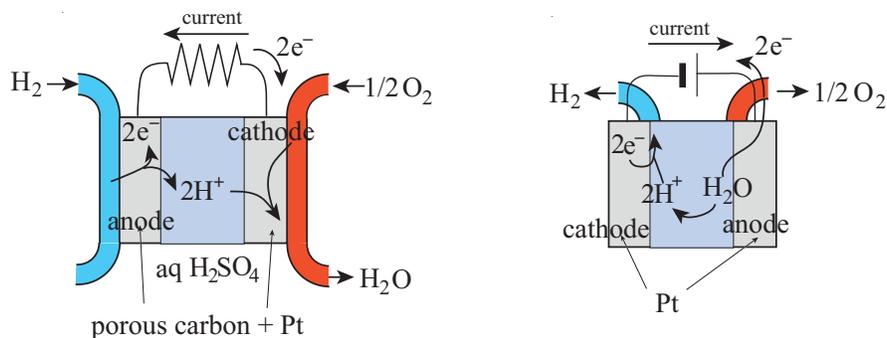


Figure 26.1: 左: 水素燃料電池; 右: 水の電解

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通過し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通過して電流が流れる)。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 26.1 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。ポンペにある小さな穴から気体が漏れるのと同じ現象である。

電気化学の重要な利点は電極間の電位差を図 26.1 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。

26.6 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った電位にあるのが普通であろう。 \mathbf{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、 $\text{div} \mathbf{E} = \rho/\epsilon$ 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が持つ全電荷は Faraday 定数と呼ばれ $F = N_A e = 0.96487 \times 10^5 \text{ C/mol}$ 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だ。

26.7 電気的中性

26.6 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、

$$\sum_i z_i N_i = 0 \quad (26.3)$$

である。

26.8 化学組成が同一の相と化学ポテンシャル¹⁰⁹

26.6 で議論したように、化学組成を (事実上) 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 (ほとんど) 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するとみなせる。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

$$\Delta\mu_i = z_i F \Delta\phi \quad (26.4)$$

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と呼ばれる¹¹⁰。しかし、化学ポテンシャルの定義 17.6 によれば、これこそ

¹⁰⁹このユニットは Guggenheim の説明によっている。

¹¹⁰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。

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。

(26.4) は化学ポテンシャルは一般に次の形にかけることを意味する:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log a_i + z_i F \phi. \quad (26.5)$$

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、(26.5) 一体で化学ポテンシャルなのである。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¹¹¹。

26.9 電子の化学ポテンシャル

26.2 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 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:

$$\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta. \quad (26.6)$$

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 26.2 参照), (26.4) は

$$\mu_e^{\alpha A} - \mu_e^{\alpha B} = -F(\phi^A - \phi^B) \quad (26.7)$$

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 26.2 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

¹¹¹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。

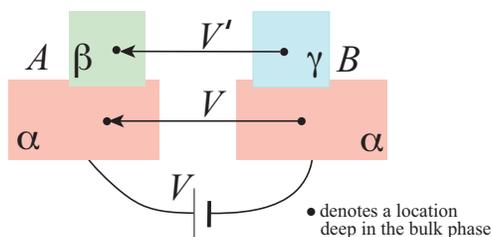


Figure 26.2: 接触した金属と電位差

(→26.10) は V であり, それらの間の測定可能な Volta 電位差 (→26.10) 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 のために測定できない.

もしも, 図 26.2 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, (26.6) は

$$\mu_e^{\alpha A} - \mu_e^{\alpha B} = \mu_e^{\beta A} - \mu_e^{\gamma B} = -F(\phi^A - \phi^B). \quad (26.8)$$

を意味する. しかし, 図 26.2 の説明にあるように, 二つの異なった金属間の電位差は測定できない.

26.10 Volta 電位と Galvani 電位の差: まとめ

二相を比べると, その外部電位の差は Volta 電位差, 内部電位の差は Galvani 電位差と呼ばれる (図 26.3).

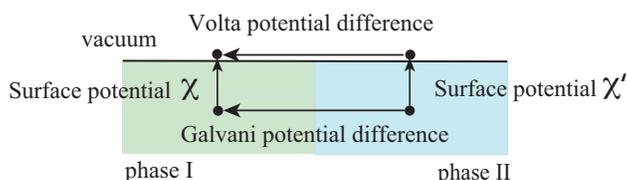


Figure 26.3: Galvani および Volta 電位差; 後者のみが測定できる

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のである (→26.9).

26.11 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 (→25.20) K_{HA} は、希薄溶液では溶媒の活動度は1なので

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{AH}}} \quad (26.10)$$

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。

26.12 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

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}} \quad (26.12)$$

とかけ、この場合 K_{W} は水のイオン積と呼ばれ、ほぼ 10^{-14} である。これは $a \approx 10^{-7}$ ということである¹¹²ので、 a はほとんどモル濃度に等しい。

26.13 pH

溶液の pH pH は次のように定義される:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}. \quad (26.13)$$

したがって、イオン積 (→26.12) 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、純粋に電気化学的手段で溶液中のプロトンの活動度を定めることはできない。IUPAC Gold Book' (Compendium of Chemical Terminology)¹¹³には次のようにある。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。つまり、定義は操作的ではない。Gold Book には pH を決める具体的処方を与えられている。つまり、ある規約を含む具体的実験手続きで pH は定義されている。

¹¹²これは純水の pH が7であることを意味する。26.13 を見よ。

¹¹³<https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04524>.

26.14 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 E は次のように定義される (→26.9)

$$E = \phi^M - \phi^S. \quad (26.14)$$

ここに ϕ^X は相 X の (Galvani) 電位である。

ただ一種類の電極反応があり反応が平衡にあるとき、 E は平衡電極電位と言われる。

次の還元反応 (cf 26.3) 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 の科学ポテンシャルは

$$\mu_O = \mu_O^\ominus + RT \log a_O + zF\phi^S, \quad (26.16)$$

$$\mu_R = \mu_R^\ominus + RT \log a_R + (z-n)F\phi^S \quad (26.17)$$

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差は (26.7) で与えられる。

平衡状態では

$$\mu_O + n\mu_e^M = \mu_R. \quad (26.18)$$

すべての具体的な表式をこれに使うと

$$\mu_O^\ominus + RT \log a_O + zF\phi^S + n(\mu_e^M - F\phi^M) = \mu_R^\ominus + RT \log a_R + (z-n)F\phi^S \quad (26.19)$$

つまり、

$$nF(\phi^M - \phi^S) = \mu_O^\ominus + n\mu_e^M - \mu_R^\ominus + RT \log \frac{a_O}{a_R} = -\Delta G \quad (26.20)$$

が得られる。ここで ΔG は還元反応 (26.15) による Gibbs エネルギー変化である。よって、

$$E = \phi^M - \phi^S = -\frac{\mu_R^\ominus - \mu_O^\ominus - n\mu_e^M}{nF} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_O}{a_R} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (26.21)$$

ここで

$$E^\ominus = -\frac{\mu_{\text{R}}^\ominus - \mu_{\text{O}}^\ominus - n\mu_e^{\text{M}}}{nF} = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} \quad (26.22)$$

とおくと、

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (26.23)$$

が得られる。ここで E^\ominus は標準還元電位 と呼ばれ、上の公式は Nernst の式と呼ばれる¹¹⁴。

ここで、そしてまた下で見る通り、 RT/F はしばしば現れる。室温 (298.15 K) においては

$$\frac{RT}{F} = \frac{k_{\text{B}}T}{e} = \frac{1.380649 \times 10^{-23} \times 298.15}{1.60217663 \times 10^{-19}} = 2.569258 \times 10^{-2} \text{ V} = 25.7 \text{ mV} \quad (26.24)$$

である。

26.15 標準還元電位

26.14 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 25.18 で触れた。イオン化学種については、(26.22) に示されているように、 E^\ominus は観測できない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。

そこで Nernst は水素イオンの還元反応



の還元電位 (→26.16) 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 E_{red}^\ominus は標準状態で測定する。ここに標準状態とは $T = 298.15 \text{ K}$ 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 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ¹¹⁵ で、金属の活動度は 1 とする。

¹¹⁴還元電位はしばしば酸化還元電位と呼ばれるが、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。

¹¹⁵現在では標準圧力は 1 atm (1.013 bar) ではない。

26.16 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 (→26.17) 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 (SHE):



を使うことを提案した。電極反応は (26.25) にある。したがって、水素イオンの標準
還元電位は

$$E_{\text{SHE}} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (26.27)$$

と書ける。ここで、

$$E^\ominus = -\frac{\mu_{\text{H}_2}^\ominus - 2\mu_{\text{H}^+}^\ominus - 2\mu_e^{\text{Pt}}}{2F}. \quad (26.28)$$

使われている水素ガスは標準状態 ($P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = 298.15 \text{ K}$) にあるので

$$E_{\text{SHE}} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E^\ominus + \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \quad (26.29)$$

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 (26.25) において $E^\ominus = 0$ である。pH の定義は $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ ¹¹⁶ だから

$$E_{\text{SHE}} = -\frac{RT \log 10}{2F} \text{pH} \quad (= -0.0591 \text{ pH at } T = 298.15 \text{ K}). \quad (26.30)$$

上記の還元電位の基準の定義をもっているいろいろな物質 (イオン) の還元電位を決め
る。結果は [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))
[page\)](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 (→26.17)。

26.17 電気化学反応を実現する電池: Galvani 電池

(26.22) 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

¹¹⁶https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode.

を組み合わせた完全な化学反応にしなくてはならない。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 は次のように表現できる:



ここで、|| は二つの半電池 E_1 と E_2 の接触を表しているが、これは通常の実験では、|| を || 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は || を使う。

26.18 電池の中での正の反応方向: IUPAC の規約

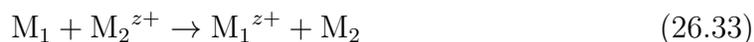
電池 C (→26.17) で生じる反応の正の方向は、正の電荷が 1 から 2 へ (電池の内部で左から右へ) 移動する方向で指定される。この正方向が IUPAC が定める正の方向である。多くの例で半電池は



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 (→26.19) 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。

26.19 電池の起電力

26.17 にある電池 C の起電力 *electromotive force* E は図 26.4 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。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

$$E = \phi_2 - \phi_1 \quad (26.34)$$

である。

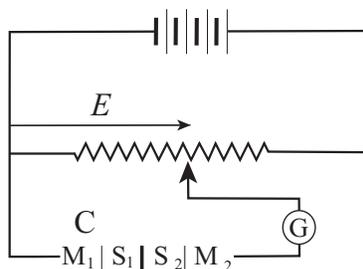


Figure 26.4: 電池の起電力: 測定法あるいは定義

Fig. 26.4 電池 $C = M_1 | S_1 || S_2 | M_2$ 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。??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. ??).

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、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 26.18)。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: $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$.

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 26.14):

$$E_2 - E_1 = E_2^\ominus - E_1^\ominus + \frac{RT}{F} \left[\log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_2}} - \log \frac{a_{M_1^+}}{a_{M_1}} \right], \quad (26.36)$$

つまり、金属の活量は 1 だから

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}}, \quad (26.37)$$

となる。しかし、26.22 で見る通り、 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)。

26.20 電池には液液界面があるものもないものもある

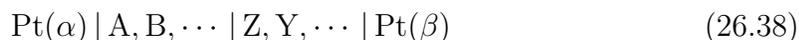
われわれの記法では，電池 C は次の表現を持つ。



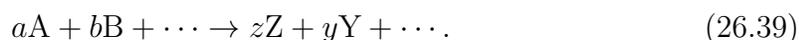
ここで \parallel は二つの半電池が接することを示すだけである。二つの場合がある：二つの異なったイオン電導体が接触する場合 (→26.21) と一つと同じイオン電導体で繋がれる場合 (→26.22) である。

26.21 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 (→26.18)。よって，(26.21) から

$$E = -\Delta G/nF \quad (26.40)$$

は

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_Z^z a_Y^y \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (26.41)$$

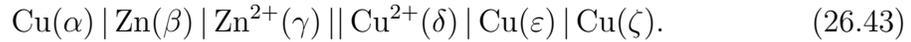
のように与えられる。

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：



26.22 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。Danielle 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 (→26.18, 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:

$$\Delta G = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma + \mu_{\text{Cu}}^\zeta - \mu_{\text{Zn}}^\beta - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (26.47)$$

$$= \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus + \mu_{\text{Cu}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}}^\ominus - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + 2F\phi^\gamma + RT \log a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma - 2F\phi^\delta + RT \log a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (26.48)$$

だから

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma}{a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta} + (\phi^\delta - \phi^\gamma) \quad (26.49)$$

となる。この最後の項は液間電位差と呼ばれる。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¹¹⁷ や塩橋 salt bridge によって (ほぼ) 除去される。

¹¹⁷ 「基礎熱力学」26.38.

26.23 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.

二つの半電池の間をどう繋ぐかには大きく分けて二通りある.

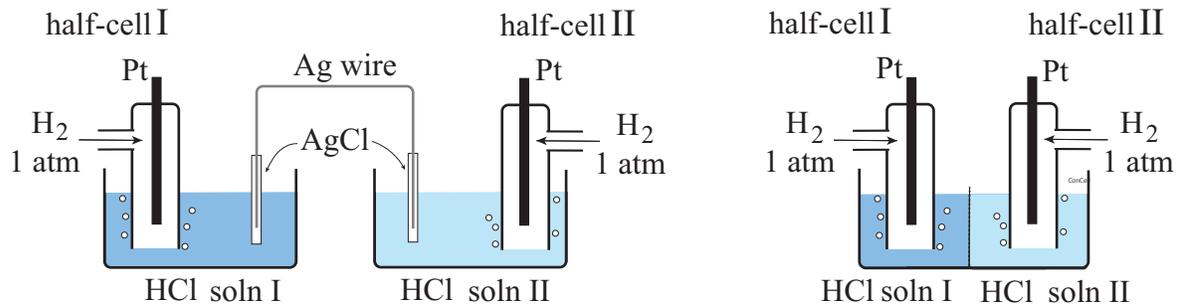


Figure 26.5: 濃淡電池

Fig. 26.5 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 26.5 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 26.5 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。ここではえきえき接続のない場合のみ扱う。

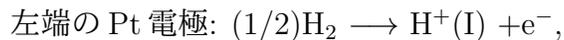
26.24 液液接続のない濃淡電池

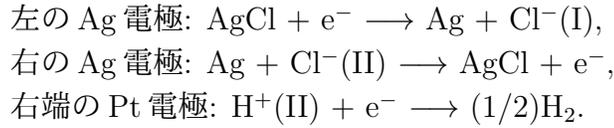
この場合は図 26.5 の左にある。この電池は



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

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\text{HCl}(\text{II})}}{a_{\text{HCl}(\text{I})}}. \quad (26.50)$$

26.25 電気化学を使ったエントロピー変化の決定の例¹¹⁸

次の電池を考えよう:



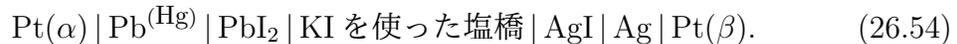
ここで、上付きの (Hg) はアマルガムを意味し I は固体である。反応は



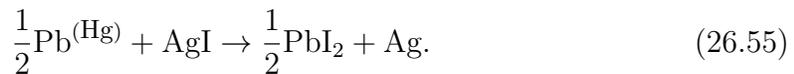
25 °C でのこの電池についての実測値は

$$E_1 = 893.62 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_1}{\partial T} = -0.042 \pm 0.005 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.53)$$

次の電池については



その反応は



¹¹⁸E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (Fifth revised edition, 1967 North-Holland Publ. Co.) Section 8.13 による。

この電池についての 25 °C での実測値は

$$E_2 = 207.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_2}{\partial T} = -0.0188 \pm 0.002 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.56)$$

(26.55) を (26.52) 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

$$E = E_1 - E_2 = 685.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E_1}{\partial T} - \frac{\partial E_2}{\partial T} = 0.146 \pm 0.004 \text{ mV K}^{-1}. \quad (26.58)$$

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.