

熱力学 ver. 0.91 2025 April 30¹

大野克嗣 oono@me.com

これは (数理物理としてでなく) 自然科学としての熱力学の, 手をなるべく抜かない, 教科書である. 各「講義」(章) は普通の節よりずっと短い「項目」を単位として構成される². 項目は通常一つの核になる概念や命題の周りに構成されている ([項目一覧](#)で全項目名が見られる). そこに出てくる別の項目は [hypertext](#) として参照できるようになっている³. 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と基本的な化学の知見を既知の前提として受け入れ, その土台の上に熱現象を扱える理論体系を構成するという方針で熱力学を解説する. 既存の教科書と異なり, 化学抜き熱力学と化学熱力学を一体として取り扱う.

[記号一覧](#)

[項目一覧](#)

[1 まえおき](#)

[熱力学は何を前提にしているか—まとめ](#)

[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](#)

[4 物質座標 — 準備 III](#)

[5 熱力学空間 — 準備 IV](#)

¹Homepage に公開してある「基礎熱力学」0.82 版を元に教科書として適当な内容に絞った ver. 0.6 を英語版を作りつつ修正した版である ver 0.9 に多少の補足修正と加えた版. 「演習」はできてないもので極めて変則的な活字になっている.

²Y. Oono, *Perspectives on Statistical Thermodynamics* (Cambridge University Press, 2017) と同様である.

³きちんと読む人はあまりにリンクが多すぎてうるさいと思うかもしれないが, リンクの目的は (1) ぼーっと読んで自分なりの理論再構成の努力をしなくても何かしらの知識が残るようにしたいため, と

(2) 知りたい項目から読み始めても, 一応の知識のある人には, [hyperlink](#) の助けで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](#) が出来れば, 「あれか」と思えば無視していい. 普通の初等教科書で演習としてあるものが本文に出てくる場合, 丁寧な説明を読まずにまず自分でやってみよう.

- 6 準静的過程 — 準備 V
- 7 熱力学の‘第一法則’
- 8 熱力学の第二法則
- 9 偏微分と微分形式の初歩
- 10 熱力学空間の構造
- 補講 B 熱力学空間の経路の実現可能性
- 11 エントロピー
- 12 エントロピー増大の原理
- 13 凸性
- 14 熱とエントロピー
- 15 熱機関と熱ポンプ
- 16 二つの系の間の平衡
- 17 混合エントロピー
- 18 等温過程と Legendre-Fenchel 変換
- 補講 C: Legendre-Fenchel 変換の幾何学的意味
- 19 等温等圧過程と Gibbs エネルギー
- 20 ヤコビアン の活用
- 21 エントロピー弾性
- 22 凸性による不等式
- 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

演習

1-26 は別々の講義のようなものだが、「章」と呼ぶことにする。演習は、当分紙の版は作らず適宜増改訂していく。

記号一覧

本書で標準的に使う記号をまとめる.

A : Helmholtz エネルギー [18.1](#)

a : 活量 (活動度) [25.10](#)

B : 磁場 演 [Ex.3.7](#)

C : 熱容量 [14.6](#)

d : 微分, 外微分 [9.9](#)

Δ : 変化量一般

δ : 微小な変化あるいは変分

∂ : 偏微分やヤコビアン の記号, 集合の境界

E : 内部エネルギー [3.7](#), 電極電位 [26.15](#)

E : 電場

$\mathcal{E}$: ある系の平衡状態全体の集合 [5.6](#)

e : 電気素量

F : Faraday 定数 [26.9](#)

F : 力

f : 熱力学的自由度 [23.9](#), 逃散能 [25.10](#)

ϕ : 相の数 [23.9](#), Galvani 電位 [26.11](#)

G : Gibbs エネルギー [19.1](#)

ζ : 化学仕事形式 [4.11](#)

H : エンタルピー [19.3](#)

η : 効率 [15.1](#)

K : ケルビン

κ : 圧縮率 22.7

L : 潜熱 17.16

μ : 化学ポテンシャル 4.11, 17.7

$\mathbf{N}$: 物質座標 (個々の物質座標 N_i を集めた表記) 4.5

$\tilde{\mathbf{N}}$: 化学組成座標 (個々の化学組成座標 $\tilde{N}_i$ を集めた表記) 4.5

$\mathbb{N}$: 自然数 (0, 1, 2, ...)

ν : (一般化された) 化学量論的係数 25.3

ξ : 化学反応進行度 25.4

o : 高次の微量 9.3

P : 圧力

π : 浸透圧 19.13

Q : 熱 7.9, 量一般 2.14, 3.3

R : 気体定数, 反応写像 4.6,

$\mathbb{R}$: 実数

S : エントロピー 11.7

T : (絶対) 温度 11.7

θ : (経験) 温度

V : 体積

W, w : (機械仕事 = 電磁気学的, 力学的仕事)

ω : 仕事形式 3.9

$\mathbf{X}$: (機械的) 仕事座標 (個々の普通の示量変数 X_i を集めた表記) [3.8](#)

$\mathbf{x}$: $\mathbf{X}$ の共役示強量 (個々の普通の示量変数 X_i の共役示強変数 x_i を集めた表記) [3.9](#)

χ : 表面電位 [26.14](#)

$\mathbf{Y}$: 操作座標 (個々の示量変数 Y_i を集めた表記) [4.12](#)

$\mathbf{y}$: $\mathbf{Y}$ の共役示強量 (個々の示量変数 Y_i の共役示強変数 y_i を集めた表記) [10.1](#)

Z : 化学仕事 (いわゆる質量作用) [17.1](#)

$\mathbb{Z}$: 整数

z : 電気素量 e を単位として測った電荷 [26.10](#)

項目一覧

1 まえおき

- 1.1 熱力学とは何か?
- 1.2 熱現象とは何か?
- 1.3 熱力学は何を基礎にして組み立てられるべきか
- 1.4 「われわれのスケール」とは何か
- 1.5 なんでそんなに人間にこだわるのか
- 1.6 生き物の経験には二種類ある
- 1.7 熱力学はどういう性格の物理学か
- 1.8 熱力学は何を既知とするか
- 1.9 熱力学の構成の方針
- 1.10 熱力学に課される二つの制限

熱力学は何を前提にしているか—まとめ

普通の熱力学入門を読んだ人たちへ

補講 A: 熱学から熱力学へ

- A.1 近代的な熱学以前
- A.2 近代的な熱学の始まり
- A.3 Watt 以前の蒸気機関
- A.4 Watt と彼の蒸気機関
- A.5 蒸気機関の応用は理論のはるか先をゆく
- A.6 Carnot 父子
- A.7 Carnot の基礎的考察
- A.8 Carnot の定理
- A.9 Mayer と Joule: エネルギーの保存
- A.10 Clausius はどう考えたか
- A.11 Clausius による第二法則の「当量」による解釈
- A.12 Carnot の可逆機関の Clausius の当量による解釈
- A.13 エントロピー寸前
- A.14 Clausius の紆余曲折
- A.15 Horstmann と化学熱力学の始まり
- A.16 Faraday, Joule と電気化学の定量的利用
- A.17 Helmholtz は化学エネルギーについて何を語ったか?
- A.18 第二法則についてはどうなのか?

2 平衡状態 — 準備 I

- 2.1 巨視系とはどんな系か
- 2.2 巨視系のどんな状態を理解しようとするのか
- 2.3 「散逸がない」ということの意味
- 2.4 平衡状態とは何か
- 2.5 「何も起こらない」とは
- 2.6 「十分長い時間」とは
- 2.7 「一定の環境」

- 2.8 平衡状態のひとつの定義
- 2.9 平衡状態の一義性の原理
- 2.10 単純系と複合系
- 2.11 どのような巨視的系を理解しようとするか
- 2.12 長距離相互作用は非加法性を引き起こす
- 2.13 平衡状態の分割合体不変性
- 2.14 分割加法性と加法性
- 2.15 熱力学的極限

3 仕事座標 — 準備 II

- 3.1 示量的な量
- 3.2 熱力学の基本変数は示量変数である
- 3.3 熱力学変数は示量変数か示強変数である
- 3.4 なぜ熱力学には示強変数も出てくるか
- 3.5 示強変数は基本量ではない
- 3.6 同次関数
- 3.7 内部エネルギー
- 3.8 熱力学の物質的舞台と物理的役者
- 3.9 仕事座標と仕事
- 3.10 熱現象を伴わずに仕事座標を変化できる

4 物質座標 — 準備 III

- 4.1 熱力学の物質的舞台
- 4.2 化学反応がある場合の従来の処方
- 4.3 熱力学が依拠する基本化学
- 4.4 化学物質の量の表現に起きうる問題
- 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
- 4.6 反応写像: R
- 4.7 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
- 4.8 操作変数としての N は加法的な示量変数である
- 4.9 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
- 4.10 物質座標のまとめ
- 4.11 物質座標と化学仕事
- 4.12 操作座標と熱力学座標
- 4.13 可逆断熱的な物質座標の変化

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
- 5.2 熱力学空間
- 5.3 熱力学座標は特権的な変数の組である
- 5.4 状態量, 状態関数
- 5.5 熱力学的密度と場
- 5.6 平衡状態集合全体の形
- 5.7 トポロジカルな用語解説
- 5.8 いろいろな平衡系

- 5.9 平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は熱力学空間の凸集合である
- 5.10 加法的変数は何を意味しているのか?
- 5.11 凸集合

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
- 6.2 準平衡状態, 単純系の場合
- 6.3 準静的過程
- 6.4 可逆準静的過程
- 6.5 可逆過程, 準静的過程, 無限小過程
- 6.6 熱力学はどうして役に立つのか?

7 熱力学の‘第一法則’

- 7.1 符号の約束
- 7.2 いわゆる熱力学の第一法則
- 7.3 仕事座標と物質座標の等価性
- 7.4 系にされる一般仕事
- 7.5 断熱環境の必要性
- 7.6 断熱条件, 断熱過程
- 7.7 物を通さない断熱壁
- 7.8 エネルギー計性
- 7.9 断熱的でない環境
- 7.10 熱の定量化
- 7.11 熱接触
- 7.12 熱と仕事はいつも区別できるのか
- 7.13 熱力学におけるエネルギー保存則
- 7.14 運動エネルギーと熱エネルギーの‘比較’

8 熱力学の第二法則

- 8.1 熱力学の第二法則: まえおき
- 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
- 8.3 Clausius の原理
- 8.4 熱力学のメタ原理
- 8.5 Planck の原理
- 8.6 Thomson の原理
- 8.7 熱源あるいは熱浴
- 8.8 三つの原理は同値である

9 偏微分と微分形式の初歩

- 9.1 偏微分と方向微分
- 9.2 偏微分の「熱力学的」記法についての注意
- 9.3 強微分可能性
- 9.4 強微分可能の条件
- 9.5 勾配を使った全微分の表現

- 9.6 偏微分の順序の交換
- 9.7 微分形式
- 9.8 完全形式
- 9.9 外微分
- 9.10 閉形式
- 9.11 Poincaré の補題
- 9.12 線積分
- 9.13 熱力学に出てくる線積分
- 9.14 2-形式の積分
- 9.15 積分変数の変換: ヤコビアン
- 9.16 Maxwell の関係のヤコビアンによる表現

10 熱力学空間の構造

- 10.1 断熱可逆準静的過程の可能性
- 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
- 10.3 断熱可逆準静的に到達できる点の内部エネルギーは経路によらず一意に決まる
- 10.4 断熱可逆超曲面の構成
- 10.5 断熱可逆超曲面は $\mathcal{E}$ を葉層に分ける
- 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
- 10.7 断熱可逆超曲面は E にどのように関係するか
- 10.8 断熱可逆超曲面はどのくらい滑らかに E によるか?
- 10.9 断熱可逆超曲面 まとめ
- 10.10 複合系の可逆断熱超曲面

補講 B 熱力学空間の経路の実現可能性

- B.1 なぜ経路の物理的実現可能性を考えるか
- B.2 断熱可逆過程
- B.3 操作座標を保っての E の変化
- B.4 任意の二つの平衡状態は可逆準静的につながることができる
- B.5 任意の連続曲線は準静的可逆過程として実現できる
- B.6 単純系では任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する
- B.7 複合系でも任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する

11 エントロピーの構成

- 11.1 断熱可逆超曲面上で一定値を取る強微分可能な状態関数‘エントロピー’が定義できる
- 11.2 準静的断熱超曲面はエネルギー軸に沿って熱の出入りで乗り換えられる
- 11.3 $\delta S = O[\delta Q]$, S は示量量
- 11.4 $S(E, \mathbf{Y})$ は熱力学座標について偏微分可能である
- 11.6 熱接触によるエントロピーの変化
- 11.7 温度とは何か: 絶対温度とエントロピー
- 11.8 熱接触によるエントロピーの変化: 絶対温度を使って
- 11.9 Gibbs の関係式
- 11.10 Gibbs の関係と化学反応
- 11.11 化学反応がある場合の偏微分
- 11.12 基本式とは何か

- 11.13 理想気体の基本式
- 11.14 熱力学入門書では何が問題か

12 エントロピー増大の原理

- 12.1 エントロピー増大の原理: まえおき
- 12.2 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
- 12.3 拘束条件付きの平衡状態
- 12.4 エントロピーが確実に増大する過程
- 12.5 複合系の断熱過程でエントロピーが減少することはない
- 12.6 エントロピー増大の原理
- 12.7 エントロピーの最大値原理
- 12.8 熱力学空間の構造とエントロピー: まとめ
- 12.9 エントロピー最大は必ずしも極大を意味しない
- 12.10 熱力学変分
- 12.11 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

13 凸性

- 13.1 凸解析と熱力学
- 13.2 エピグラフと凸関数
- 13.3 Jensen の不等式
- 13.4 凸関数の解析的性質
- 13.5 エントロピーは上に凸の状態関数である
- 13.6 いわゆる安定条件 $\delta S \leq 0$ と凸解析
- 13.7 エントロピーは熱力学座標の C^1 関数である
- 13.8 単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である
- 13.9 内部エネルギーは凸状態関数である
- 13.10 内部エネルギー減少の原理

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
- 14.2 熱浴と熱交換
- 14.3 固有熱浴の存在
- 14.4 Clausius の不等式
- 14.5 もっと一般的な Clausius の不等式
- 14.6 熱容量
- 14.7 内部エネルギーと熱容量の関係
- 14.8 Mayer の関係
- 14.9 理想気体の可逆準静的な断熱過程: Poisson の関係
- 14.10 可逆準静的な熱のやりとり
- 14.11 段階的な熱のやりとり
- 14.12 液体系での可逆準静的熱交換: 奇網
- 14.13 準静的に温度を一致させられるか?

15 熱機関と熱ポンプ

- 15.1 可逆エンジンの効率
- 15.2 Carnot の定理: 可逆エンジンの効率が最大である
- 15.3 絶対温度目盛の熱力学的決定
- 15.4 理想気体の Carnot サイクル
- 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

16 二つの系の間の平衡

- 16.1 二つの系の間の平衡条件
- 16.2 エントロピー最大は極大か
- 16.3 熱接触による平衡: 熱平衡
- 16.4 極小畳み込み
- 16.5 普通の操作座標の交換を許す接触で到達できる平衡状態
- 16.6 化学物質の交換を許す接触によって至る平衡状態
- 16.7 圧力平衡
- 16.8 断熱ピストン

17 混合エントロピー

- 17.1 復習: 開いた系, 閉じた系
- 17.2 熱力学変数としての物質質量
- 17.3 第二法則による制限がないとはどういうことか?
- 17.4 なぜ従来の化学熱力学には問題があるか?
- 17.5 選択的透過膜と化学仕事
- 17.6 開かれた系の熱力学空間
- 17.7 化学ポテンシャル
- 17.8 Gibbs-Duhem の関係
- 17.9 理想気体の化学ポテンシャル
- 17.10 Dalton の分圧の法則
- 17.11 選択透過膜による分圧の理解
- 17.12 混合のエントロピー
- 17.13 Raoult の法則と理想液体混合物
- 17.14 理想混合液体の成分の化学ポテンシャル
- 17.15 理想液体の混合エントロピー
- 17.16 相変化とエントロピー

18 等温過程と Legendre-Fenchel 変換

- 18.1 等温系の熱力学
- 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
- 18.3 Clausius の不等式と仕事原理
- 18.4 Helmholtz エネルギー最小の原理
- 18.5 等温条件下での熱力学的変分
- 18.6 Legendre 変換
- 18.7 Legendre-Fenchel 変換
- 18.8 変数の一部についての Legendre-Fenchel 変換

- 18.9 Legendre-Fenchel 変換の基本と $E-A$ 関係 まとめ
- 18.10 凸関数の共役関数は凸関数である
- 18.11 $f^{**} = f$ である
- 18.12 完全な熱力学関数
- 18.13 Helmholtz エネルギーについての Gibbs-Helmholtz の公式

補講 C: Legendre-Fenchel 変換の幾何学的意味

- C.1 凸関数は下から超平面で支えられる
- C.2 支持超平面集合からの凸関数の再構成
- C.3 勾配不等式
- C.4 勾配不等式の結果

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
- 19.2 部分的な Legendre-Fenchel 変換についての注意
- 19.3 エンタルピー
- 19.4 化学ポテンシャルと Gibbs エネルギー
- 19.5 閉じた系の化学組成
- 19.6 等温等圧条件下で準静的でない過程: 化学仕事の原理
- 19.7 Gibbs エネルギー最小の原理と熱力学的変分
- 19.8 化学平衡の条件
- 19.9 温度圧力一定の条件の下での相平衡
- 19.10 Clapeyron-Clausius の公式
- 19.11 理想希薄混合物
- 19.12 融点降下
- 19.13 浸透圧: van't Hoff の法則
- 19.14 束一的性質

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
- 20.2 Legendre-Fenchel 変換と変数変換
- 20.3 微分の連鎖律
- 20.4 ヤコビアン: Jacobi 行列式
- 20.5 ヤコビアンによる偏微分係数の表現
- 20.6 ヤコビアンが行列式であることから来る計算規則
- 20.7 ヤコビアンで書いた連鎖律
- 20.8 連鎖律から得られる基本的な結果
- 20.9 Maxwell の関係
- 20.10 ヤコビアンによる Maxwell の関係の統一的表現
- 20.11 ヤコビアン計算のルールまとめ

21 エントロピー弾性

- 21.1 輪ゴムの実験
- 21.2 輪ゴムについての観察事実のまとめ

- 21.3 輪ゴムの熱力学
- 21.4 輪ゴムの実験事実の相互関係
- 21.5 エントロピーはどう変わるか
- 21.6 理想輪ゴム
- 21.7 断熱冷却の原理
- 21.8 希薄常磁性体あるいは理想磁性体; 断熱消磁冷却

22 凸性による不等式

- 22.1 熱力学的安定解析についての一般的な注意
- 22.2 小さな熱力学変分に対応した不等式
- 22.3 E のヘシアンが与える正値二次形式
- 22.4 正値二次形式の必要十分条件が与える凸性の条件
- 22.5 Le Chatelier の原理
- 22.6 より一般の Le Chatelier の原理
- 22.7 Le Chatelier-Braun の原理
- 22.8 相変化のある場合の変数変化についての凸解析的制限

23 相平衡と相変化

- 23.1 相と相図: 概説
- 23.2 相とは何か
- 23.3 相変化とは何か
- 23.4 一次相転移, 二次相転移
- 23.5 相共存: 二相の場合
- 23.6 相変化による変化の方向
- 23.7 対称性が自滅した場合の熱力学的相
- 23.8 純粋物質の相平衡
- 23.9 Gibbs の相律
- 23.10 相共存についての注意
- 23.11 相変化のある時の Legendre-Fenchel 変換

24 熱力学の第三法則

- 24.1 第三法則の起源
- 24.2 Nernst の提案
- 24.3 Nernst の主張の帰結: 熱力学の第三法則
- 24.4 平衡状態の可逆セクター
- 24.5 Nernst-Planck の定理

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
- 25.2 独立化学成分
- 25.3 化学反応の代数的表現
- 25.4 化学反応進行度
- 25.5 van't Hoff の平衡箱
- 25.6 単離できない化合物の取り扱い

- 25.7 化学反応による Gibbs エネルギーの変化
- 25.8 反応 (Gibbs) 自由エネルギー
- 25.9 不可能を可能にする組み合わせ
- 25.10 化学ポテンシャルの表現
- 25.11 ゼロ濃度の化学物質の問題
- 25.12 化学反応には平衡状態が存在する: 熱力学的理解
- 25.13 化学反応熱
- 25.14 標準状態の指定
- 25.15 標準生成エンタルピーはどう決めるか
- 25.16 標準エントロピーはどう決めるか
- 25.17 標準生成 Gibbs エネルギー
- 25.18 物質座標から化学組成座標をどうやって求めるか
- 25.19 化学反応の平衡条件: 質量作用の法則
- 25.20 平衡条件の変化: Le Chatelier の原理
- 25.21 反応進行度に関する Le Chatelier の原理
- 25.22 化学物質を加える時の化学平衡の移動

26 電気化学概説

- 26.1 電気化学の原理的重要性
- 26.2 電解質と電解解離
- 26.3 Faraday の電気分解の法則
- 26.4 電気化学的反応は酸化還元反応を実現する
- 26.5 電極の名称
- 26.6 水素燃料電池と水の電気分解
- 26.7 電気化学の熱力学での原理的重要性
- 26.8 電気化学的系の実像
- 26.9 正負電荷不均衡の効果
- 26.10 電気的中性
- 26.11 化学組成が同一の相と化学ポテンシャル
- 26.12 Volta 電位と Galvani 電位の差
- 26.13 電気化学系でも加法的熱力学を使っているのか
- 26.14 電子の化学ポテンシャル
- 26.15 平衡電極電位と Nernst の公式
- 26.16 標準還元電位
- 26.17 標準水素電極: SHE
- 26.18 電気化学反応を実現する電池: Galvani 電池
- 26.19 電池の中での正の反応方向: IUPAC の規約
- 26.20 電池の起電力
- 26.21 Daniell 電池
- 26.22 pH

1 まえおき

1.1 熱力学とは何か？

「熱力学」という分野は，日常的に体験する‘温度’や‘熱’を科学として理解⁴しようとして始まったが，「熱現象」についての認識は，結局，熱力学をエネルギーがいろいろと変化する際の現象を統一的に理解する分野にした。

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である．一つ目は，Mayer と Joule によるもので (→A.9, 7.13) 熱はエネルギーが移動する形態の一つであるという認識，二つ目は Carnot (→A.8, 演 Ex.8.4, 15.2) と Clausius (→8.1) によって自覚された，エネルギー移転のモードとして熱は特異なものであり，それが関係してくる熱現象は他の巨視物理の現象とは区別して扱う必要があるという認識だ。

1.2 熱現象とは何か？

「熱」という言葉を出したが「熱」，「熱現象」や「熱に関係した」とは一体どういうことなのか．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。

あるいは物理学的立場からは「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，摩擦があると力学的エネルギーの保存則が成立しない。

1.3 熱力学は何を基礎にして組み立てられるべきか

日常的には「温度」や「熱」という言葉をたいして気にせず使っているが，これらの判然とした意味はなんなのか？ これに答えるには「熱現象」をわれわれが判然とわかっている物事に基づいて理解するしかない．そうなら，われわれの感覚で直接感じられるようなスケール (→1.4) で経験できる「熱現象」が熱力学が基礎にすべき事実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⁵，

⁴《科学とは何か》「知るを知るとなし，知らずを知らずとなせ」で特徴付けられるわれわれの世界への対処の仕方のことだ．科学にはその根底に「知る」ということについての反省がなくてはならない．われわれの世界観は適切なのだろうか，と反省することは科学の基本だ．

⁵《形而上学》「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」もくろみといえよう [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]．「経験」については 1.6 など参照．

例えば力学的世界観⁶，からも自由でなくてはならない⁷。

そこで，熱力学を組み上げる際に必要な (熱を扱わないわれわれのスケールの) 物理としては (主に古典) 力学と電磁気学の基本原理を受け入れる．さらに，物理学で伝統的に使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．そのまとめは後で書く (→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，それは「巨視的スケール」ということで，普通「われわれの五感で直接観察できるスケール」のことだ。

巨視的スケールとは，ゆるく言って，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も 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) の時空世界の範囲のことだ．この時空で観察できる熱現象 (のある部分) を精確に記述し体系づける物理を目指すのが熱力学である⁸。

1.5 なんでそんなに人間にこだわるのか？

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？

経験科学は客観的に観察された世界を論理的に整理したものであって，人間を超越したものである，と Planck は述べたようだが⁹，われわれに生身を離れて世界が経験できるわけがないからそれを論理的に整理したものが人間を超越できるわけもない．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

⁶《力学的世界観》力学に支配される粒子の振る舞いを理解すれば世界のすべてが理解できるとする見方．典型例を A.17 に見ることができる．

⁷しかし，ここにある経験科学についての考え方もある種の形而上的動機に基づいているのではないか？だが，「逆らうと生きていく上で酷い目に遭う (この世にいられなくなる)」現実を受け入れることは形而上の問題ではない．これに反論を述べるのは自由だが，反論と矛盾しない行動のつけは (この世で科学を続けるには) 無視できない．思想・言論は自由だが行動はそうでないという「生きようとしている人々の世のことわり」がまともなものの見方の基礎だ．

⁸原子分子のスケールに比べるとわれわれはかなり巨大だが，どうしてそうでなければならないのか？ 拙著「非線形な世界」(東京大学出版会，2009，2024) p11 脚注 20 《われわれの大きさ》参照．

⁹田中正「物理学的世界像の発展—今日の科学批判によせて」(岩波書店，1988)

鏡を覗いて見えた像が現実に世界に実在するものの像であるということは望遠鏡を覗いてもわからない。幾何光学的にその器械の原理が理解できることは信用する理由の一つだが、そこで論証されることは望遠鏡の像が直接見たものと一致することである。つまり、いかに高度の観測といえども、その根底にはわれわれの身体感覚による直接的検知があるという意味で、人間のスケールの現象—巨視的現象—の物理をまず構築することは経験科学としての物理の基本である。

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

1.6 生き物の経験には二種類ある

経験科学はその根本にわれわれの身体感覚(と神経系)を介した経験を置く。しかし、経験はわれわれの生まれてこの方の経験だけを意味するものではない。たとえば、視覚を支えている視細胞から脳に至るまでのメカニズムはわれわれが取り巻く世界についての諸感覚の結果が整合するようにあらかじめ造られている¹²。われわれは白紙の状態で生まれてくるわけではなく、過去少なくとも十億年のご先祖さまの世界経

¹⁰《健全な直接経験主義》D. L. Everett, *Don't Sleep, There Are Snakes, Life and language in the Amazonian jungle* (Pantheon 2008) [みすず書房からの翻訳あり] は雄弁に直接経験の原理について語る。原文 p270 以降に次のようにある: 聖書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ない事柄を信ずる信仰を賛美してきた。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いがわしい。

¹¹《本物の経験主義とまがいもの》ただし、「自分の見たことだけを信じる」「自分の頭で考える」ということは「反科学主義」やいわゆる「陰謀論」の温床でもあることに注意。C. D. Ruiz and T. Nilsson, Disinformation and echo chambers: How disinformation circulates on social media through identity-driven controversies, *J. Public Policy & Marketing* **42**, 18 (2022) 参照。これらの特徴は系統発生的経験(→1.6)の軽視と、経験の吟味の不足である。

アリストテレスは経験の至高の重要性を強調した最初の思想家/科学者であった。中畑正志「アリストテレスの哲学」岩波新書 1966 (2023) [この本は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]は p29 でアリストテレスの意味する「現象の経験」とは「経験的習熟」のことであることを説明している:「経験的習熟」とは「エンペイリアー」というギリシア語の訳語だが、このギリシア語は、empirical などの語源なので、通常は「経験」と訳される。たしかにこの言葉は何かを実際に見ることや、みずからやってみ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「擬似経験主義」の対極にある。アリストテレスを従来の哲学者のメガネで見ないようにしよう。

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

験が進化過程でわれわれの肉体に組み込まれた状態で生まれてくるのだ。たとえば、三半規管にはわれわれのスケールの世界が三次元であることが組み込まれている¹³。われわれ生き物の経験には、個体発生の途上でのものと、系統発生の途上でのものの二つがあるのだ¹⁴。

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。物理学では経験事実の集積を貫く論理を見出そうとし、ここに系統発生的経験の集成としてのわれわれの中樞神経系は直接的に関与する。魚の形が水の流体力学的性質を強く反映しているという事実からわかることは、われわれが論理的能力を持っているのはわれわれが進化してきた世界が論理的で法則的な世界であるということだ¹⁵。

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より信頼できるはずである。

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数学的に表現され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。熱力学の文化的意義はここにある。

この本では、すぐ上に書いたことと整合するように、熱力学の前提の反省を疎かにしないので、エントロピーの存在とその性質を仮定する‘postulational approach’を採用しない(→ 演 [Ex.1.1](#))¹⁶。

¹³哺乳類の内耳の構造がいかに素早く進化しその生活様態に適応しているか次の論文は説得的である: N. D. S. Grunstra, F. Hollinetz & A. Le Maître, Convergent evolution in Afrotheria and non-afrotherians demonstrates high evolvability of the mammalian inner ear, *Nature Commun.*, **15**, 7869 (2024).

¹⁴もちろん、ここではわれわれ個々人の一生の経験だけに注目してはいけない、と言いたいがために話が非常に簡単化されている。ここで系統発生の途上の経験と雑に呼んでいる個体発生途上のものでない経験の蓄積にはいろいろな時間スケールのものがあり、生物学的メカニズムも塩基置換だけでなく様々である。

¹⁵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)。これはカントの「純粹理性批判」の解説と読める。

¹⁶エントロピーに Thomson が近づくことも理解することもできなかったと言う事実は注目に値する。まず、エントロピーに慣れよ、使えるようになれば、という富国強兵路線は真面目な入門講義が選ぶ路線ではない。

1.8 熱力学は何を既知とするか

熱的現象以外の巨視的な現象に関係したすでに出来上がっている物理学の骨組みを拡張することで巨視的熱現象についての経験事実をも巨視物理として理解できるようにするというのが本書の熱力学解説の基本方針である。ここですでに骨組みが出来上がっている巨視的物理とは力学、電磁気学であるが相対論や量子力学なども巨視的現象に関係する限り除外されない。「骨組み」と言っているものはその基本原理の部分のことであり、「出来上がっている」とは「骨組み」についてであって、もうわからないことはないという意味ではない。

実際に存在する系を規定するには、当然ながらその物質的な構成の記述が必須である。したがって化学現象の基本、たとえばモル数の概念なども既知としなくてはならない。さらに物質の出入りのない系では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。

以上の前提は、熱力学を前提とせずに定式化でき、熱力学を前提とせずに測定観測できる量のみで記述できる。

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)。だが、この世の熱力学では概念の操作的定義を疎かにできない。まともな公理系には同値でないモデルが構成できる¹⁷。そういうわけで本書では公理的な行き方をとらない。数学の説明に定理は出てくるがそれは数学として意味のあるレベルの議論が説明してあるところのみで、いたずらに数学的形式をまねて厳密でない議論を説明することは慎む。

しかし、熱力学が何を前提としているかを、(今それを読んでもピンとこないに違いないけれども)あらかじめ本章末に「**熱力学は何を前提にしているか—まとめ**」として整理しておく。

1.9 熱力学の構成の方針

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

熱力学の骨組みを作ろうとするとき、熱現象が絡んでこないような経験事実に関

¹⁷公理論的アプローチについて考えたい人はまずその「原点」である D. ヒルベルト「幾何学基礎論」(中村幸四郎訳, ちくま学芸文庫)を読むべきだ。これはポアンカレにショックを与え、その余波の中で彼は「数学の自動化」を考えたことが、C. McLarty, Poincaré on the value of reasoning machines, Bull. Am. Math. Soc., **61**, 411 (2024) にある。この論説にあるように、公理化することはその解釈がさまざまであることを許すことである。つまり、操作的定義と形式化は馴染まないことに注意。アインシュタインは物理の公理化に強く反発したことが知られている: 自然への経験的アプローチの側面を軽視する数学者の悪癖が出たものである、と(ちくま学芸文庫本の佐々木力による解説参照)。

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

この結果，「熱」が関与しないようにする装置と「熱」が発生しないような（つまり，非熱的な巨視物理で記述理解できる）過程，の二つが熱力学を構成する際の重要な概念装置になる．前者が「断熱壁」adiabatic wall（→7.7）であり後者が「逆行可能な準静的断熱過程」reversible quasistatic adiabatic process（→6.4）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¹⁸．
- (2) どんな系の平衡状態でも扱えるわけではない．系が空間的に一様な平衡状態にある場合に，それを等分して孤立させたとき，それぞれが持っているエネルギー¹⁹が元の半分になるような系，加法的な系 (additive system) だけが扱える（→2.14）．

加法的な系というのは稀でないからいいとしても，(1) の制限は極めて厳しいように見える．しかし，現実に出会う状態は (i) 意外と平衡に近いし，熱力学では，(ii) ある平衡状態から別の平衡状態へ，たとえばどのくらい仕事をすれば変換できるかなどということが計算できるので，いろいろと役に立つのだ．

¹⁸変化しつつある系の一般的な状態を扱うような理論は存在しない．平衡から多少ずれた状態を扱う「非平衡熱力学」というものはあるが大したことはできない．

¹⁹エネルギーとは何か，熱力学では明確な意味を持っている（→3.7）．

熱力学は何を前提にしているか—まとめ

熱力学の重要な前提をあらかじめまとめておく。ただし、熱力学の公理的定式化を試みるような無謀なことはしない(1.8とその註参照)。まだ何の説明も始まっていないからこのまとめが今理解できなくて当然である。ここでは「前提」を並べる順序に注意を払わないが、適当な順序に(つまり、本書の説明の順に)*のついた項目を理解していけば物理としての熱力学の概要が理解できるだろう。

1.9にあるように

* 既知の巨視的非熱的物理・化学が確立した事実及び理論の体系は前提である。すべての基本的座標(熱力学座標)はこの前提の中で完全に規定されている。例えば、共役変数に特に仮定を設けなくても仕事形式が積分可能であることや断熱準静的可逆過程の存在 10.1, B.2 などは巨視物理が前提としていることだ。さらに、熱力学座標が張る空間の Euclid 性(→5.2)も巨視物理などからやってくる。ただし、多少人工的かもしれないが、断熱可逆超曲面がある一定操作座標でのその内部エネルギー値に滑らかに依存することを仮定する(→10.8)。

* 相手にする系は(合体)加法的な系(→2.11)に限る。

* 熱現象を伴わずに操作座標を変化できる(→3.10)。これと双対的な仮定は「熱接触 7.11) が可能である」ということである。

* 系はフラクタルでない3次元的境界で限られ、系の内部に「壁」として境界条件を(エネルギー的コストなしに)設定してよい(→2.1)。「系の各熱力学座標あるいはその任意の組み合わせだけの交換を(ある一定時間)許すような壁が存在する」(→5.8)。

* いかなる系も平衡状態にありうる。2.8: 「系が平衡状態にあるとは、それを埋め込んでも系が変化しないような散逸を引き起こさない一定の環境が存在することである」

* 「平衡状態の一義性の原理」2.9: 熱力学的に区別できない系が同一条件下で到達する平衡状態は熱力学的に区別できない(一義的である)。

* さらに操作座標の加法性(→2.14)を仮定する。(その意味については 5.10 に注意。)

* 「平衡状態の分割合体不変性」2.13: 平衡状態は分割合体不変である。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。複合系の平衡状態とは、それを構成する単純系がそれぞれ平衡状態にあることである。

* 「仕事座標と物質座標の等価性」7.3: 物質の出入りに伴うエネルギーと通常の非熱的物理でのエネルギーとの当量関係は経験的に確立されている。さらに、これらの座標を「操作座標」と一括りにしてよい^a。

- * 系の内部エネルギーの変化は測定可能である [7.8 系のエネルギー計性].
- * 「Mayer-Joule の原理」 7.13: 一般仕事は常に一定の換算率で熱量に変換して任意の系に (特にどんな高温の系にも) 加えることができる. (熱と仕事は区別できることを前提としている →7.12.)
- * 「Planck の原理」 8.5: 断熱過程の前後において操作座標が変化しないならば系の内部エネルギーは非減少である. さらに
- * 熱力学のメタ原理 8.4 「熱力学があらわに禁止しないことは起こりうる」を認める.
- * 「可逆準静的加熱冷却の可能性」 B.3: 系はその状態が $\mathcal{E}$ (系に許された平衡状態の総体) にある限り操作座標を変えずに, 熱をその環境と可逆準静的に交換することができる.

副次的なものであるが, 次の二つを要請する.

- * 任意の物質 (群) について, 選択的透過膜が存在する (→17.5).
- * 任意温度の熱浴が存在する (→8.7).

^a強調しておくが, 「さらに」以下はすでに述べた当量関係のような量的一致の主張ではなく, 第二法則的に見ても対等だと言うことだ. 17.3 参照.

普通の熱力学入門を読んだ人たちへ²⁰

初等熱力学では次の三つの要素を使って熱力学を組み上げる場合が多い:

(1) Clausius の等式

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1.1)$$

がすべての閉経路で成り立つので完全形式 $dS = dQ/T$ が存在する.

(2) 熱 Q は, $Q = E - (W + Z)$ で定義される (多少進んだ本では, 多くの本では $Q = E - W$).

(3) 絶対温度 T は Carnot サイクルの効率に基づいて $Q/Q' = T/T'$ で定義する.

残念ながら経験科学の立場からは (2), (3) には大きな問題があるため本書ではこのような, うまくいけば簡明な, 路線は取ることができない. その説明はエントロピーを導入した後, 第 11 章のおしまい 11.14 にある.

²⁰記号の説明はしない.

A 補講: 熱学から熱力学へ

この補講は熱力学確立までの「前史」を概観する寄り道である²¹。しかし、多少なりとも、熱力学の理解の足しにはなるだろう。

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、その方針は一元論的理解と多元論的理解の両端を揺れ動く。基本物質は一つであり、その運動や相互作用の多様性がものの多様性を生むと考えるのが一元論であり、その逆にそもそもいろいろな種類の粒子があるという立場が多元論である。Newton 力学の成功は粒子間に作用する力の多様性ですべての物質の多様性を説明する一元論の流れを助長した²²。

しかし、物質の多様性を力の複雑化だけで説明しようとする一元的物質観と力学還元主義の行き詰まりは次第に認識され、化学は 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。同時期に Newton の未刊行の文献が出版され彼がエーテルを昔から構想していたことが知られるようになり、当時の電磁気現象への関心の高まりと相俟って《火》は Newton のエーテルと重ね合わせて受け入れられるようになった。

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ーの Black²³に始まる。

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

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

さらに、Black は保存量としての熱という考え方と整合するように熱容量の操作的な定義ができることを示した²⁶。Black は熱容量を「熱物質」が通常物質と結合するある種の化学的・選択的引力の強さであると考えた。つまり、それは選択的引力と斥力で化学反応を理解しようとする Cullen と Black の化学理論の延長上にあり、後の Cleghorn²⁷や Lavoisier の熱を元素とみなす「熱素説」の元

²¹この概観は山本義隆氏の名著「熱学思想の史的展開」1-3 (筑摩書房, 2008-9) に大いに依存している。ただし、Carnot に関する項目 A.6 および A.8 は外れる。

²²Newton 自身一元論の成功を願った:『プリンキピア』自序 (1686 年 5 月 8 日) 参照。

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

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

²⁵《温度についての注意》ここに説明した考え方では、直接観測されるのは温度変化とそれからわかる熱平衡か否かということのみで、熱は直接観測できない。したがって、「温度」こそが熱学の基本量である。これは熱学を物理の一部として考えず独立な部門としていた時代の見方である。熱力学では、温度は基本的な量でも概念でもない。

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

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

となった。

以上の流れは熱力学の一つの源流ではあるが、熱機関のようなものは登場しない。熱と運動の関係についての興味はルネサンス期になってさえ大したものではない。例外は火器であったが、それはわれわれが普通に出会う「ゆっくりした運動」と「熱」に密接な関係があるというような考えにはつながらなかった。

A.3 Watt 以前の蒸気機関

ヘロン²⁸の「アイオロスの球’aeolipile’以来、熱を仕事に変えるという考えは近代に至るまでなかったように見える。熱機関についての近代のアイデアには真空の発見が鍵だった²⁹。Papin³⁰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（大気圧機関）を構想した（1690年）。ほぼ同時代の Savery³¹も同様の原理で1698年に実用になる揚水ポンプの特許を取った³²。イギリスでは鉱山（炭鉱）の湧水問題を解決するという実用的に大きな動機があった。Savery と同郷デヴォン出身の Newcomen³³ は1710年までには大気圧機関を完成させた^{34,35}。

A.4 Watt と彼の蒸気機関

ここで Watt³⁶が登場する。彼はグラスゴー大学の中に仕事場を構え Black (→A.2) ら錚々たる教授たちと親しく交わる実験測量器具製作者であった。優秀な友人たちと親しくなるだけの知的資質と人柄の良さが彼の資本であった。彼は1763-4年の冬グラスゴー大学所蔵の Newcomen エンジンの模型

²⁸Hero of Alexandria (ca. 10-70 CE) https://en.wikipedia.org/wiki/Hero_of_Alexandria. 次も参照: Lecture 4 “Ctesibius and Hero: Alexandrian Inventors,” of G. Aldrete, *Unsung Heroes of the Ancient World* (The Great Courses).

²⁹《真空の発見の重要性》山本が強調するように、気体についての近代の物理の最大の発見は Torricelli (1608-1647), Pascal (1623-1662), および von Guericke (1602-1686) による大気圧と真空の発見であった。これは近代を中世から画する驚くべき発見であり、これを超えるほどの新しい世界の見方は太陽中心説だけだった。

³⁰Denis Papin (1647-1713), https://en.wikipedia.org/wiki/Denis_Papin.

³¹Thomas Savery (ca. 1650-1715) https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Savery. https://www.gracesguide.co.uk/Thomas_Savery

³²彼のポンプの原理の説明は <https://www.youtube.com/watch?v=0vK80s2WEno>。これでわかるように、蒸気で水を押しあげてもいるので大気に仕事をさせるだけではない。実際に鉱山に設置されたものがどう作動するかは <https://www.youtube.com/watch?v=Dt5VvrEIj8w> (1分10秒あたりから) でわかる。原理的には蒸気圧を上げればどんなに深くからでも水を汲み上げられたとはいえ、当時の工作精度ではもれが多く、さら高压蒸気はいつもボイラーの爆発の危険を伴っていたから事実上大気圧に仕事をさせることになった。

³³Thomas Newcomen (1664-1729), https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Newcomen, https://www.gracesguide.co.uk/Thomas_Newcomen.

³⁴Newcomen とその機関、それとの中の Watt の機関の説明が <https://www.youtube.com/watch?v=QltRwiu4U2Q> にある。メカニズムだけなら <https://www.youtube.com/watch?v=9GqVQPMctY4> がよい。実際のもとの姿に忠実なのは <https://www.youtube.com/watch?v=HC6LUWSBXjk>.

³⁵ブリテン島での最後の合法的な魔女の処刑はスコットランドで1727年のことだった (https://en.wikipedia.org/wiki/Janet_Horne を見よ)。「現代は過渡期である。中世期は15世紀に終わっているのではない。また近代がその後直ちに始まったのでもない。」(E. フロム「人間における自由」(谷口隆之助、早坂泰次郎訳 創元新社1955) 第5章。

³⁶James Watt (1736-1819), https://en.wikipedia.org/wiki/James_Watt, https://www.gracesguide.co.uk/James_Watt.

(図 A.1 左) の修繕を依頼された。

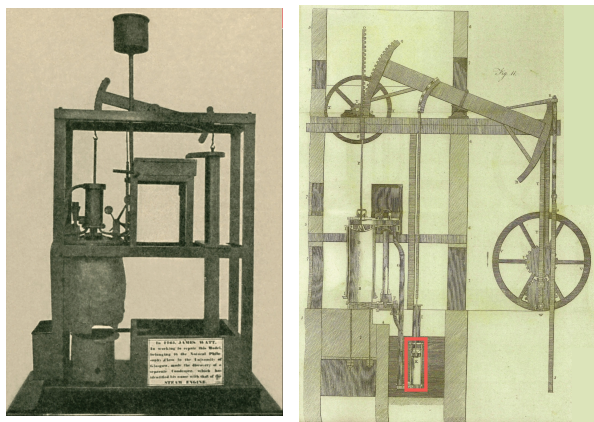


Figure A.1: 左: Watt が修繕した Newcomen 機関の模型実物; 右: Watt が改良した形の大気圧機関, 赤で囲まれたところが分離凝縮器 [Fig. of https://en.wikipedia.org/wiki/Watt_steam_engine]

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

分離冷却器以後の原理的進化は 1782 年の特許からで、画期的なのは「膨張原理」expansion principle である。ピストンを押し下げた後の蒸気も低温の凝縮機に勢いよく入っていくことから、Watt は「こ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に任せることで、同じ燃料で 2.5 倍くらい仕事ができるようになった。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 (→15.4)。

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。Woolf³⁷によって高压エンジンは実用化された (1814 年)。それは強力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³⁸

熱力学ができる以前における歴史的に注目すべき事実は蒸気機関の交通機関への大々的な応用であろう。Trevithick³⁹の蒸気機関車 ‘Puffing Devil’ は 1804 年であり、Stephenson⁴⁰の Stockton-Darlington 間の鉄道開通は 1825 年である⁴¹。1830 年 9 月 15 日、Manchester-Liverpool 鉄道開通の日に、Joule

³⁷Arthur Woolf (1766-1837) https://www.gracesguide.co.uk/Arthur_Woolf. 彼も Devon の隣の Cornwall 生まれ。

³⁸産業革命の経済的基盤は植民地主義と奴隷制であったことを忘れてはならない [Eric Williams, *Capitalism and Slavery* (The University of North Carolina, 1944; 3rd Edition 2021) を見よ]。Watt が奴隷所有者であるカリブ地域の事業化のための機械を製作して儲けていたことに疑いはない。

³⁹Richard Trevithick (1771-1833), https://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Trevithick, https://www.gracesguide.co.uk/Francis_Trevithick.

⁴⁰George Stephenson (1781-1848), https://en.wikipedia.org/wiki/George_Stephenson, https://www.gracesguide.co.uk/George_Stephenson.

⁴¹機関車ロケット号のレプリカは https://www.youtube.com/watch?v=yNnOLC_9imY にある。ロケット号までの歴史は <https://www.youtube.com/watch?v=wOGYZC-IJPQ>.

(11 歳) (→A.9) は兄と Manchester 郊外に汽車を見に行った⁴².

船舶への応用はエンジンの小型化が必要なかったのですから昔からあった。Fulton⁴³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、蒸気機関で動くタグボートによって解体場に曳かれて行くトラファルガーの海戦で勇名を馳せた戦艦 (帆船) を描く “The fighting Temeraire tugged to her last berth to be broken up, 1838” は時代を象徴する絵である⁴⁴.

A.6 Carnot 父子

イギリスで蒸気機関が大改良されたのは Napoleon 戦争の真っ最中だったので、その情報はフランスには伝わらなかった。しかし、1815 年に Napoleon 戦争が終わり、フランスは英国における蒸気機関の発展、特に高圧機関 (→A.4) に驚くこととなった。フランスでは石炭資源が潤沢でないのでイギリスよりもはるかに燃費節約に力点が置かれ、1815 年に早くも Woolf 機関 (→A.4) がフランスで建設されている。しかし、なぜ高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 Carnot⁴⁵ の仕事の強い影響下にあり、また、熱素説 (→A.2) がその発想には必須であった。

石炭資源がイギリスのように潤沢でない大陸においては、その平坦でない地形を利用した水力利用が発展した。父 Carnot 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あった。

彼の「機械一般についての論考」(1782 年)⁴⁶には、水力機械で最大効率を得る条件として (1) 衝撃なし、(2) 最終流速がゼロ、の二点が挙げられている。(2) は水流の運動エネルギーを使い切ることであり、(1) は水流から水車の羽根への衝撃がない、つまり、水流の運動の失われ方が「準静的」だ (水の流速と羽根の速度がほとんど一致している) ということである。「熱から運動を得るのではない機関については完全な理論がある」と Carnot が書くとき、それは彼の父の理論が念頭にあると考えられる。

Carnot⁴⁷は 1821 年に父 Carnot をマグデブルグに訪れたが、父はそれまでにマグデブルグに設置された蒸気機関に大いに興味を持っていたので、蒸気機関の問題を彼らが議論したことはほぼ確実に

⁴²Clapeyron (→15.3, 19.10) は Paris と Saint-Germain の間の初めての鉄道の建設を監督した (1835 年) [M. Kerker, “Sadi Carnot and the Steam Engine Engineers,” *Isis* **51**, 257 (1960) footnote 15 による]. 彼は蒸気機関車の設計製作が専門で Saint-Germain 線にある特に長い勾配を登れる蒸気機関車の設計などでこの地域に重要な貢献をした [Kerker, 上掲].

⁴³Robert Fulton (1765-1815), https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Fulton; Robert Fulton's biography: <https://www.youtube.com/watch?v=2w6x5QdswYE>.

⁴⁴National Gallery の展示場での解説ビデオがある: <https://www.youtube.com/watch?v=80-fna8HrWw&list=WL&index=3>. C. Scallen, *Museum Masterpieces: The National Gallery, London* (Great Courses) “Lecture 22 British and French Masters c. 1785-1860” にもこの傑作についてのいい解説がある。ここに出てきた Turner や Monet の画風には産業革命による大気汚染が強く影響しているという論文もある: A. L. Albright and P. Huybers, Paintings by Turner and Monet depict trends in 19th century air pollution, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **120**, e2219118120 (2023).

⁴⁵Lazare Nicolas Marguerite, Count Carnot (1753-1823) https://en.wikipedia.org/wiki/Lazare_Carnot.

⁴⁶*On machines in general* (1782). Its English translation is published in *Phil. Mag.* in several parts: <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015035394322&view=plaintext&seq=314> (LIX).

⁴⁷Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_Leonard_Sadi_Carnot.

あろう。パリに帰った Carnot は 1822-3 年にのちに有名になった論文⁴⁸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。⁴⁹

(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, 温度差のある所での熱素の移動」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の流れと温度差のあるときの熱素の流れの対応そのものであり, (2) は水が羽根を押すことと熱による体積膨張がピストンを押すことの対応である。

ここで Carnot は父の最大効率機関の議論 (→A.6) を次のように焼き直した: 最大効率の実現は準静的過程で機関を作動させなくてはならないことがわかるので, 熱のやりとりは同じ温度の物体の間でのみ許され, また外部との圧力差も無限小であることが要求される⁵⁰。さらにこれから, 最大仕事の得られる理想機関は, 得られた仕事と同量の仕事を加えることで過程を逆行させようという意味で可逆であることがわかる。

A.8 Carnot の定理

Carnot は A.7 の基礎的考察に基づいて温度 θ_H の高温熱源 (炉) と温度 θ_L の低温熱源 (冷却器) の間で作動する効率最大の熱機関をサイクルとして考えた。上の議論 A.7 によると, その構成からして Carnot サイクルを実行するエンジン (Carnot エンジン) よりも効率のよいエンジンは考えられないが, それはある特別の作業物質を使ったときだけではないか, という反論がありうる。どんなに頑張っても同じ量の熱素を高温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, 何もな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, $W > w$ ということはあり得ないのだ⁵¹。

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

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

右: 一切熱素の供給なしに (断熱条件下で) 仕事 $W - w > 0$ を生み出す永久機関 *perpetuum mobile* と等価になる。

A.9 Mayer と Joule: エネルギーの保存

Mayer⁵² は船医としてジャワに航海する間に熱現象に深い興味を持ち「この世界のすべての現象は物

⁴⁸Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* [広重徹訳・解説「カルノー・熱機関の研究」(みすず書房, 1973)] (Bachelier 1824, Paris)

⁴⁹Carnot の発想に熱素説が (使われていることは誰でも知っているものの) 核心的カギであったことを明記している人は少ない。広重徹訳・解説「カルノー・熱機関の研究」(みすず書房, 1973) の訳注 (2) は熱素説がカギであったと受け取れる記述の筆者が見た唯一の例である。

⁵⁰「無限小概念」をさも当然のように使用するところにフランスにおける解析学の普及の効果を見ることができよう。

⁵¹熱素説 + エネルギー保存則 $\Rightarrow$ Carnot の定理なのである。Mayer や Joule の仕事 (→A.9) のかなり前だったことに注意。

⁵²Julius Robert von Mayer (1814-1878), https://en.wikipedia.org/wiki/Julius_von_Mayer

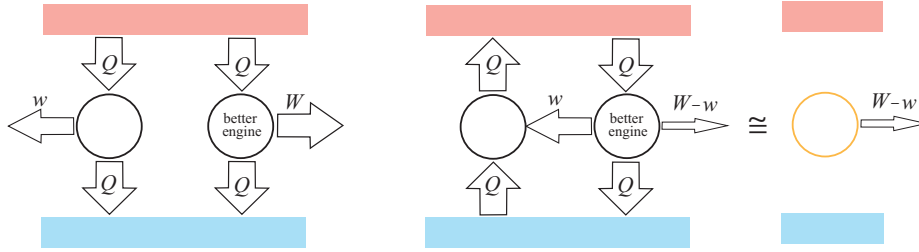


Figure A.2: Carnot エンジンの効率を超えるエンジンは不可能である。

体やそれらの相互作用の変化に基づくが、そのような変化は原因なしでは生じえないと仮定する。この原因を《力》(Kraft) と呼ぶ。その量は不変であり、その質のみが変化すると仮定する。」という着想を得た。《力》は保存するという要請と、二体非弾性衝突で運動が消滅するという事実から、「運動と熱は単一の《力》に帰することのできる現象であり、決まった法則にしたがって互いに移行し合う。」という思想を抱き (1841 年)、実際に (今の言葉で言えば熱の仕事当量 *work equivalent of heat* を Mayer サイクル (→14.8) を考察して初めて与えた (→ 演 Ex.14.2)。

これと独立に⁵³, Joule⁵⁴は熱の仕事当量が一定の値になること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はなく紆余曲折はあった。概念的に最大の障碍は Carnot の定理 (→A.8) であった。それは熱と仕事が等価でないことを意味すると受け取られていたからだ。例えば、Thomson は Joule の発表を聞いてその意義を認めたが Carnot の定理との「矛盾」に悩まされ、さらなる経験事実が必要であると考えた。

A.10 Clausius はどう考えたか

Mayer や Joule が示したように (→A.9), 仕事の消費によって熱が発生するとすれば、熱量は保存量ではないのだから、仕事の発生の際には熱が消費されていると考えるのが自然かつ論理的である、と Clausius⁵⁵は考えた⁵⁶。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⁵⁷:

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。

Mayer は長い間認められることがなく、Helmholtz や Joule から中傷もされ家族の不幸も重なり精神に変調をきたした経緯についてはドイツ語版の Wikipedia にある: https://de.wikipedia.org/wiki/Robert_Mayer.

⁵³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 (→26.3) を利用して消費される亜鉛の量で電流を定量している。つまり、電気化学が本質的な意味で使われている。最初の熱の仕事当量の決定は電磁的に生成した電流の熱作用の測定によるものであった。

⁵⁴James Prescott Joule (1818-1889), https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule.

⁵⁵R. Clausius (1822-1888) https://en.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius.

⁵⁶R. Clausius, Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen, Annalen der Physik **155**, 368 (1850).

⁵⁷<https://archive.org/details/ueberdiebewegen00claugoog/page/n11/mode/2up> p7

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

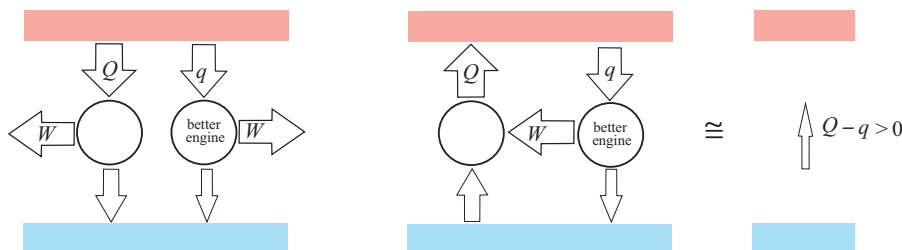


Figure A.3: 低温源から高温源へと熱が流れていなら、Carnot の定理は成立しない。

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よいエンジン (「よりよいエンジン」) 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いい。

中: 「よりよいエンジン」があるとしてそれを使って可逆エンジンを逆回しして熱ポンプにする。そうすると高温源には $Q - q > 0$ の熱が与えられることになる。ここで仕事はこの系の内部で使いまわされているので取り出されることはない。そうすると、原理 1 が仕事と熱の総和の保存を意味するから、 $Q - q$ だけの熱が低温源から取り出されたことになる。つまり、まとめると右: 低い温度の系から高い温度の系に熱が輸送され、他には何も生じない、ということが帰結する。これは温度差というもの自然に消滅する方にしか変化しないという熱輸送についての一般的経験に反する。

こうして Clausius の 1850 年の論文によって熱力学の基礎が出来上がった⁵⁸。

A.11 Clausius による第二法則の「当量」による解釈

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

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

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

次の二つの自発過程を考える:

A: W の仕事を温度 θ の熱に変える過程。

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

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

⁵⁸C. Smith and M. N. Wise, *Energy & Empire, a biographical study of Lord Kelvin* (Cambridge UP, 1989) の p324 から p327 のあたりを読むとわかるように Thomson は原理に寄与していない。

(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」(equivalence of transformation) と呼ばれる, 関与するエネルギー量に比例し, (過程の連結に関して) 加法的な量を導入しよう. 自発的に生じる変換の当量が正であり, 可逆サイクルでは和がゼロになるようにする:

A の当量: $Wf(\theta) (> 0)$,

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

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.

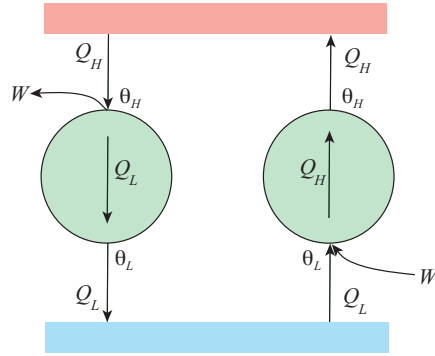


Figure A.4: 当量補償のアイデアで解釈する Carnot の可逆機関: 左が順方向 (熱機関), 右が逆方向 (熱ポンプ). エネルギー保存則は $W = Q_H - Q_L$ を意味する.

可逆機関であるから, 当量の総和はゼロである: 順方向については

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

逆過程については,

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

この二式を足して (A.1) を使うと

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

だが, 第一法則から $W = Q_H - Q_L$ なので

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

したがって、 $f(\theta)$ は単調減少関数である。そこで Clausius は θ の単調増大関数 $T(\theta)$ ⁵⁹ を次のように導入する

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

以上をまとめると、

(1) 仕事から温度 T の熱 Q が発生する過程の当量は Q/T である。

(2) 温度 T_H から T_L へ熱 Q が移動する過程の当量は $Q/T_L - Q/T_H$ である。

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

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

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

A.13 エントロピー寸前

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

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

あるいは、たくさん熱源があつて微分的な表現が使えるときは

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

と表現できる。

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

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

A.14 Clausius の紆余曲折

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

そこで、Clausius は内部エネルギーを並進運動エネルギーの部分「実在熱」とそれ以外にわけ、後

⁵⁹これはここまでの論理ではまだ経験温度であるが、絶対温度と一致するものである (→11.7)。

者への仕事は内部仕事であると考え次の二つの変換「熱 $\longleftrightarrow$ 実在熱」「熱 $\longleftrightarrow$ 内部仕事」を考える。 $dQ = dH + dQ'$ と書くとき、 dH が実在熱、 dQ' が「それ以外」つまり内部仕事である。Clausius はこれから

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

と書いて、内部仕事 = 体積増加と解釈してそれに当量 Z を割り振って、〈離散〉(Disgregation) と命名した (1862 年)⁶⁰。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。そうすると dZ も完全になる。そこで Clausius は (今風の言い方によると) 「二つの完全微分形式の和として $dS = dQ/T + dZ$ 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 ($\rightarrow$ A.15)。

A.15 Horstmann と化学熱力学の始まり⁶¹

1866 年に ETH で Clausius の熱力学を聴講していた Horstmann⁶² は、1873 年になって、エントロピーの「離散部分」 Z に理想気体の場合の式 (つまり $dZ = (P/T)dV$) が使えるとして物質 A の「離散」を

$$Z_A = Z_A^0 - R \log(P_A/P_0). \quad (\text{A.10})$$

と計算した。彼は反応 $A \longleftrightarrow B$ を考えた。反応進行度 ($\rightarrow$ 25.4) が ξ の時 $dZ(\xi) = (Z_B - Z_A)d\xi$ 、反応熱が Q (単位反応進行あたり) ならば、エントロピー変化は

$$dS = \frac{Qd\xi}{T} + dZ(\xi) \quad (\text{A.11})$$

と書ける。これに平衡条件としてエントロピー最大の原理を反応進行度に適用すると

$$Q/T + \frac{dZ}{d\xi} = Q/T + (Z_B - Z_A) = Q/T + \Delta Z^0 + R(\log(P_A/P_0) - \log(P_B/P_0)) = 0. \quad (\text{A.12})$$

となる。これから

$$\log(P_A/P_B) = -Q/T - \Delta Z^0. \quad (\text{A.13})$$

つまり、適当な比例係数 C を使って、

$$\frac{P_A}{P_B} = C e^{-Q/T}. \quad (\text{A.14})$$

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

⁶⁰Disgregation の定訳はないようである。山本は分散と訳す。これはいい訳だが、残念なことに、すでに別の意味で使われている。Aggregate の反対として分離と拡散を合わせることにして、離散という訳を付けておく。

⁶¹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)。

⁶²August Friedrich Horstmann (1842-1929) https://en.wikipedia.org/wiki/August_Friedrich_Horstmann. この説明は簡単化してある。

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'Hoff⁶³であった。彼の 1884 年の本⁶⁴の p124 に「Horstmann によると、熱力学の原理は化学平衡に応用できる」とある。しかし、すぐ上でまとめた以上を出るものではない。

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

A.16 Faraday, Joule と電気化学の定量的利用

そもそも Faraday⁶⁵によっていろんな電気 (生物電気, 磁気誘導による電気, 電池による電気など) がすべて同じものであるということが実証され、電気の量が Daniell 電池 (→26.21) の中で金属亜鉛の消費量で測られていたことからわかるように電気化学は (電池は) 電荷や電流の定量に欠かせない道具であった。Faraday は確定した電気量が確定した化学当量に対応すること (Faraday の法則 →26.3) を発見したが、Joule は 1839 年に検流計を自作し電気量の標準的定量法を提案している (1840 年 Joule 22 歳である⁶⁶)。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⁶⁷が、その基礎の電気量の定量は電気化学的なものであったのだ。

ただし、忘れてならないのは、エネルギー保存則の確立つまりは第一法則に関してだけ、電気化学、電磁気学、熱学、力学が統一されたのである、ということだ。なにしろこれらはすべて熱力学紀元前 (BC = Before Clausius) の話なのだ。

A.17 Helmholtz は化学エネルギーについて何を語ったか?⁶⁸

Helmholtz⁶⁹はその「《力》の保存について」⁷⁰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⁷¹。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

⁶³Jacobus Henricus van't Hoff Jr. (1852-1911) See https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobus_Henricus_van_%27t_Hoff.

⁶⁴M. J. H. van't Hoff *Etudes de dynamique chimique* (1884). ただし、ダウンロードに時間がかかる。

⁶⁵Michael Faraday (1791-1867), https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday.

⁶⁶O. Reynolds, *Memoir of James Prescott Joule* (Manchester Literary and Philosophical Society, 1892) の p42.

⁶⁷O. Reynolds, 前掲の p66.

⁶⁸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。

⁶⁹Hermann von Helmholtz (1821-1894). https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_von_Helmholtz

⁷⁰Hermann von Helmholtz, *On the Conservation of Force* Introduction to a Series of Lectures Delivered at Carlsruhe in the Winter of 1862-1863 (Translated by Edmund Atkinson). 彼の解説では《力》は、Mayer の書いたもの同様 (→A.9), エネルギーを指す。

⁷¹しかし、Heisenberg が彼の *Der Teil und das Ganze* Chapter 3 で思い出を語っているように、原子と太陽系のアナロジーへの疑念が Bohr (と Heisenberg) を量子力学へと駆り立てたのだということをおぼろげに感じるのは教訓的だ。

はこれらの元素を引き離すことはできるか？もちろん可能で植物はそれをやっているのだ。そこで、もう少し容易な例として水の電気分解を説明する。このためには Galvani 電池から電流を供給しなくてはならないが、それは金属が酸化されることで生成されるのである。つまり、燃焼産物である水を元に戻すのに別の「燃焼反応」を使い、化学力⁷²に打ち勝つのに別の化学力を使っている。しかし、使われた電流は電磁誘導で仕事から生成してもいいのである。

Helmholtz による化学反応の力学的オモチャによる説明は説得力があった。もちろん、「熱力学紀元前から」水素酸素燃料電池と水の電気分解 (→26.6) の定量的可逆性を 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つた。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 Gibbs⁷³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。

しかし、「化学座標」(あるいは化学物質の量)を普通の体積のような仕事座標と対等に扱っていいという言明はされたのだろうか？ どこにもないようである。Helmholtz の力学モデルは熱力学に催眠術をかけたようだ。

⁷²Helmholtz の書いたものでは化学力 = 化学エネルギーである。

⁷³J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances," Trans. Connecticut Academy, III 108 (1875-6), 343 (1877-8).

2 平衡状態 — 準備 I

2.1 巨視的系とはどんな系か

この本を通じて、「系」と呼ぶのは空間的に定まった領域を占める巨視的物体 (われわれのスケールの物体 →1.4) のことである。その境界は巨視的には確定している。それを確定するのはある種の物体でできた壁 (二次元曲面) かもしれない (例えば、気体からなる系の場合) し、それ自体の境界かもしれない (例えば、固体のブロック)。

巨視系の大きさを増すとその境界の壁 (あるいはその間近の部分) に担われている物理量 (例えば質量) はその系の本体部分 (バルク) に担われているものと比較して相対的に重要でなくなっていくから、壁に担われている物理量の影響を無視できるようになる。そこで、壁の影響は考察している系に境界条件を課するだけと考えられる。つまり、数学的にいうと、「壁」と「境界条件」は入れ替え可能な概念である⁷⁴。

新たな壁を系の中に挿入することは新たにできた境界に新たな条件を課することだ。系の内部に新たな壁をもうけたりその性質を変えること、また元からある内部の壁を除くことは自由に直接的なエネルギー的コストなしに可能であるとみなす。これは理論についての要請である。熱力学の組み立てに必要な原理や要請は「[熱力学は何を前提にしているか—まとめ](#)」に一応集めてある。

系を取り囲む外の世界は系の環境と呼ばれる⁷⁵。系とその環境の境界に課される条件は (すでに要請してあるように) エネルギー的コストなしに自由に変更可能である。

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。内部が空間的に一様でなかったり、時間的に変化しているような状態を記述するには少々の変数では間に合わないだろう。したがって、まともな理論を目指すならばまずは最も単純な状態が扱えるような理論を構成し、より複雑な状態の理解は出来上がった理論を利用して組み上げていくのが順序だろう。

巨視的な系を (その系の内部で散逸のない →2.3) 一定の環境に十分長い間放置しておくと、多くの場合、ついには「何も起こらない」状態になる。このような状態を

⁷⁴ここで「境界条件」とはある物理量の交換を許すかどうかということで、偏微分方程式の境界条件のようなものを考えてはいけない。

⁷⁵ここで「世界」という言葉を使っているが、実際には、系と直接的相互作用をしようとする世界の小さな部分のことだ。

「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「平衡状態」の「準静的変化」(→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孤立した系の中に保存されることを意味している。

もしも孤立した系が巨視的な力学と電磁気学の基本法則に従うならば、その力学および電磁気エネルギーの和は保存される。逆に、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⁷⁶。その結果、系の時間発展は一步一步逆に辿れ、巨視的な力学と電磁気学の基本法則に従ういかなる過程にもそれを時間的に逆転した巨視的な力学と電磁気学の基本法則に従う過程が実現できる⁷⁷。

2.4 平衡状態とは何か

2.2で巨視的な系を一定の環境(→2.1)に十分長い間放置することで究極的に到達する「何も起こらない」状態を「平衡状態」と呼ぶ、という意味のことを述べた。ここに使われた表現は、日常的にはほぼ了解可能な表現であるから全体として「平衡状態」の感じはつかめただろう。これで実用上十分だが、「一定の環境」、「十分長い間」、「放置」、「究極的に」、「何も起こらない」などは以下にもう少し丁寧に規定しておく(→2.5-2.7)。

2.5 「何も起こらない」とは

これは今の文脈では、われわれの時間および空間解像度のスケール(→1.4)で見て時間依存性が観測されない、ということだ⁷⁸。

これよりはるかに短い時間スケールの時間解像度を持ち、またはるかに小さな空間スケールを拡大して見ることができれば、われわれ巨視生物にとっては「何も起こらない」状態でも一般に「ゆらぎ」と言われる時空変化が観測される。しかし、それをわれわれのスケールの時空解像度で観測しても均されて見えない⁷⁹。

⁷⁶Ohmの法則のようなものは基本法則ではなく、物性についての経験則である。

⁷⁷散逸は系の内部での非可逆過程に由来するだけでなく(系が孤立してないと)音波とか電磁波の放射でも生じる。このような放射の発生自体は巨視的な力学や電磁気学で支配されているかも知れないが、一度放射されたエネルギーがすべて元の形で戻るとは通常考えられない。結果として(多くの場合)放射は散逸を意味する。本書では放射の関与する話は扱わない。

⁷⁸ざっと言って空間スケール $2^{\pm 20}$ m くらい、時間スケール $2^{\pm 20}$ 時間くらいで見て。

⁷⁹しかし、われわれが、“いわゆる熱ゆらぎ”を観測するスケールは分子原子のスケールよりはるかにわれわれのサイズに近い。だから、有名なBrown運動が見られることが原子の存在あるいは物質の粒子的本性をすぐに証明しているわけではない。直接的にはBrown運動は粒子の周りに圧力ゆらぎがあることを意味するだけだ。顕微鏡下でBrown運動を見て「原子は本当にあったのだ」とすぐ言える人は天才かおめでたい人だ。

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

2.6 「十分長い時間」とは

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

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

Feynman は「すべての速やかに起こるべくして起こる過程は生じてしまい、すべての起こるかもしれないゆっくりした過程はまだ目に見えるほど生じていないような状態」が平衡状態である、という意味のことを言った (具体的例 → **2.1.1**)。

「究極的に」とは、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」と言っているのだ。

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**) 巨視的に見て空間的に一様な環境のことである。ここで系には確固とした巨視的に認識できる安定な境界があるものとする (→ **2.1**)。環境と系がその境界を介してどのように相互作用するか、ということ (つまり、境界条件 → **2.1**) も環境の性質として決まっているとする。

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。系と外の世界は相互作用を一切しないから無いと同じである、という条件をおく：「系を孤立させて十分長い間 (→ **2.6**) 経って何も起こらなくなった (→ **2.5**) 状態を平衡状態という」⁸⁰。

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

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

「放置する」とは一定環境に包まれた系に観測操作者が「何もしない」ということである。

2.8 平衡状態のひとまずの定義

2.7 の反省に立って、次のように言うことにしよう：

その系に永続的な散逸を引き起こさない一定の環境に系を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⁸¹。

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

⁸⁰《孤立条件と平衡》精密にいうと、この定義では、例えば等温環境での平衡状態を定義するのが簡単でない。そこで、本書では平衡状態の分割合体不変性 **2.13** をあらわに仮定する。

⁸¹もちろん、ここで使われている「一定の環境」(→ **2.7**)、「十分長時間」(→ **2.6**)、「巨視的変化」(→ **2.5**) などの用語はここまで規定した意味で使われている。

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

という特徴づけの方が望ましいかもしれない。

実際には平衡状態があるだけでなく到達可能でなくてはならないので、「放っておけばそこに行く」ことを要請するのが普通だが、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⁸²。

以上述べた同一性は（特に単純系 →2.10 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⁸³。まとめておこう：

いかなる系も平衡状態にありうる。巨視的に同一の状態の系が巨視的に同一の条件下で実現する平衡状態は同一である。

これを第ゼロ法則という人は多いようである⁸⁴。

2.10 単純系と複合系

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

そこで、巨視的に見て空間的に均一な平衡にある系が最も簡単だろうから、その

⁸²単純系（→2.10）については常にこれは正しい。事態がややこしくなりうるのは、16.8 に例があるように、複合系（→2.10）の場合である。しかし、そのような場合は極めて稀/特殊なので、ごく一般的に最終的平衡状態の一義性を仮定する。

⁸³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)）。

⁸⁴熱平衡関係が同値関係であることを第ゼロ法則という流儀もあるが、熱平衡関係の記述は熱接触（→7.11）がはっきり規定されないと意味がないのでほかの原理の前に述べることは不可能である。さらに、必要な原理でもない。伝統的にはこれから温度の存在を演繹するが、この原理だけでそういうことはできない（→演 Ex.2.1 以下）。

ような系を「単純系」と呼んで特に注意を払うのが得策である。ところが、このような系でもそれがとりうるすべての平衡状態で空間的に巨視的に均一であり続けるという保証はない(例えば中で一次相変化 [23.4](#) が生じるかもしれない)。そこで、巨視的に均一な平衡状態が(ある条件下で)実現するような系(より一般的には系が平衡に達するのを阻害しているような拘束条件がその内部に課されていない系)を単純系 simple system と呼ぶことにする⁸⁵。

単純系を各種の壁(境界条件を実現する装置 → [2.1](#))を介して接続して作ることでできる系として理解できる(つまり、そういう系と巨視的に区別できない)系のことを複合系 compound system と呼ぶ⁸⁶。

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(→ 演 [Ex.2.6](#))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あと(→ [2.9](#))で、この二つの系を任意の壁(つまり境界条件 → [2.1](#))を介して合わせて二倍の系を作り同じ環境 E で平衡になるのを待つ。その後で、系の任意の小さな部分⁸⁷の状態を結合前の同じ部分のそれと比べて同じでなくなるようなことがある系は相手にしない(図 [2.1](#))⁸⁸。(おなじ平衡状態 → [Ex.2.6](#)にある系の)結合によって結合前と結合後の各部分に巨視的な違いが観測されない系を(合体)加法的な系(combination additive system)と呼ぶことにしよう⁸⁹。われわれが相手にするのは(合体)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する(つまり、無視できない相互作用エネルギーを持つ)ので、系の全エネルギー(の絶対値)が体積より急速に増加する。重力相互作用や Coulomb 相互作用は、そのような性質を持つ。

重力はエネルギー的寄与がわれわれのサイズでは大きくないので、熱力学では系

⁸⁵単純系は、例えば一つの化合物からできている必要もないし、中で化学反応が起こったりしても構わないが、はじめのうちは、物質的にも単純な場合を考える。「単純系」の定義は著者によって異なりうる。

⁸⁶ただし、単純系はいつでも分割してより小さな単純系を繋いでできた系と解釈することができるので、ここでの複合系の定義からは、単純系と初めから考えられる系は除外する。

⁸⁷と言っても、巨視的な; 普通の物質なら 1 ミクロン立方の体積は十分巨視的である。

⁸⁸後でのべる分割合体不変な(→ [2.13](#))平衡状態を持つような系しか相手にしない、ということ。

⁸⁹「加法的な系」という言葉は、すでに [1.10](#) に出てきたが、「合体加法的」なら先の意味でもそうである。

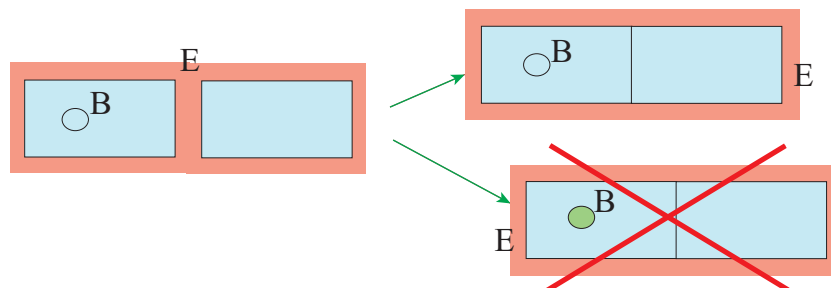


Figure 2.1: 同じ状態にある同じ系を二つ用意して任意の壁を介して結合する，各部分が結合前と同じままである状態になるような系—合体加法的な系—しか熱力学は相手にしない。

内部での重力相互作用によるとされるエネルギーは無視していい⁹⁰。Coulomb 相互作用は極めて大きいので裸の電荷がある場合は無視することは許されない (電気化学の場合を見よ →[26.9-26.11](#))。ただし，電氣的に中性な系では，正負の電荷が互いを遮蔽することで，相互作用の到達距離はわれわれから見るとほとんどないに等しい。

しかし，正負の電荷が双極子を作っていると，双極子相互作用は遮蔽されることがなく，相互作用エネルギーが距離 r の関数として $1/r^3$ のように減衰するので同じ二つの巨視的物体を一体にするとエネルギーは加法的でなくなる。さらに，体積が同じでも系のエネルギーは系の形状に依存するようになる。永久双極子モーメントを持つ分子が集まって作られ，巨視的にも永久電気双極子を持つ系は強誘電体などいろいろある。

このような系には十分一般的な数学的理論ができないので相互作用が遠距離的でなく，系の持つエネルギーがその体積に比例するような (「エネルギーが加法的な」という) 系のみを熱力学では扱う (→[Ex.2.9](#))。

2.13 平衡状態の分割合体不変性⁹¹

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，(系をスケールするとき) 表面積が体積の $2/3$ 乗に比例するように分割することであり，「van Hove 的に分割する」ことである，としばしば表現される。以下，分割するとはこの意味とする。

分割，合体についての注意 熱力学では，系を二つの系に分割したり，二つの系を合体する操作が必要になる。分割は相互作用を遮断する壁を挿入することと解釈でき

⁹⁰系とその外の大きな物体 (例えば地球) との重力相互作用は無視できないがその効果は系にとっては空間的に一様であるから通常の熱力学の範囲で議論できる (この本では説明していない)。

⁹¹もしも一様な外場 (例えば電場) があるときは，分割合体はこの外場の中で行わなくてはならない。

るから、2.1 に述べてあるように、エネルギー的成本なしに、分割後の各部分に (図 2.1 と同様の意味で) 巨視的違いが観測されないような分割が可能である。

合体については、今の文脈では、平衡状態を分割して得られた系相互を合体して元の分割前の状態を復元することしか考えない。別々の任意の平衡状態を合体することは今は考えない。

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

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それぞれ平衡状態にある」ことをあらわに要求しておく。

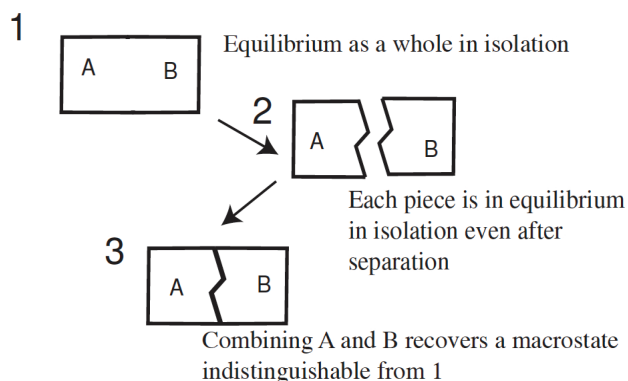


Figure 2.2: 平衡状態の分割合体不変性

図 2.2 平衡状態の分割合体不変性

巨視系を AB 2 部分系に分割する (1→2)。これは実際の分割である。多くの場合、分割面における一切の物理的相互作用が無いようにしていい。超流動などの場合は境界条件も新たに付け加えて部分系ごとの状態を保持しなくてはならないように思うかもしれないが、熱力学にとって、自発的対称性の破れによる秩序変数の違いはエネルギー的な差がないので (→23.7) いちいち考えなくていい。

分割してできた部分系をまた継合わせると⁹²、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。」

⁹²熱力学は系の形に依存しないから、この合体は切ったところで継ぐ必要はない。対称性が自滅した相を継ぐときにはその整合性を気にする必要もない。熱力学は秩序変数の向きに無頓着だからである (→23.7)。

を要請しておく^{93,94}.

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.

ある系 A に担われている量 Q を $Q(A)$ のように表すとき, A の勝手な分割 $\{A_i\}$ ($A = \cup_i A_i$ かつ $i \neq j$ なら $A_i \cap A_j = \emptyset$ ⁹⁵) について

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

ならば Q は分割加法的な量 (partition additive quantity) であると言われる⁹⁶.

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⁹⁷を加法性 (additivity) という. 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⁹⁸.

自明ではあるが, 加法性は分割加法性を意味する. 逆は一般に正しくない (関連したまとめ $\rightarrow$ **Ex.2.8**).

2.15 熱力学的極限

2.13 は, 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

⁹³複合系については, 合体するとき, 壁も復元しなくてはならない.

⁹⁴精密に言えば, 二つの平衡状態が熱力学的に区別されないとはどういうことか決めておかなくてはならない. **5.1** を見よ.

⁹⁵各 A_i は可測だとする (非負の確定した体積をもつ). ここは熱力学なので分割片は巨視的でなくてはならない.

⁹⁶分割加法性では一体と見たものを部分に分けてその前後での量を比較するのであって, 分割した後に合体して元に戻せるかどうかは問わない. つまり分割合体不変性 **2.13** とは別である. はじめから相互作用していないバラバラな系を並置した場合, ある量 Q が分割加法的だとは (2.1) が何らかの実験手段でチェックされたということを意味する. さらにこの場合, 部分系間に相互作用があるように合体した後でどうなるかは関心の外にある.

⁹⁷加法性についての重要な注意 熱力学に普通現れる量で内部エネルギーを除いて無条件に (ここの意味で) 加法的になる物理量はそうないと考えられる. 「加法的な量」とは「加法的になるように合体の条件や境界条件を (エネルギーコストなしに) 整えることが可能な物理量」のことだと一般に解釈しなくてはならない ($\rightarrow$ **5.10**).

⁹⁸後で出てくる凸解析においては, 分割加法性は加法性として不十分である. 熱力学で凸解析を応用する際, 使われる加法性はここで定義されている加法性 (2.2) である.

と事実上言っていることになる。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⁹⁹。

⁹⁹ 「いい近似」というのは、すべての 示量的量の密度が熱力学極限での密度に極めて近いという意味だ (→[5.5](#))。

3 仕事座標 — 準備 II

3.1 示量的な量

われわれのスケールで見て空間的に均一な系 (より正確には単純系 →2.10) を用意する. 先に 2.15 で見たように, 巨視系の現象の理論を作ろうとすれば, 大きな系の極限を考えるのは自然だから, 空間的に一様な系の大きさを大きくしていくとそれにつれて大きくなっていく量に注意を払うべきだ.

しかし, われわれは相手にする系を 2.15 に述べたように (合体) 加法的な系 (→1.10, 2.11) に厳しく限定していることを忘れてはいけない. そこで空間的に均一な系の体積 V に比例して発散する物理量 $Q_V (> 0)$ でその (恒等的にはゼロでない) 密度が考えられるような量だけ考えればいい. そのような量を示量的な量 extensive quantity と呼ぶ.

空間的に一様な系でそれが担っているある量 Q が分割加法的ならば, それは示量的な量になる (→ 演 Ex.3.1).

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がないので, 本当に巨視的系で意味があるのは体積あたりの示量量, つまり密度である. しかし, 密度にしてしまうと質量の $2/3$ 乗に比例するような量は消し飛んでしまう. このようなわけで, 熱力学に使われる基本変数は, 体積, エネルギーなどすべて示量変数なのだ.

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 (→3.6) なので, ある基本的な熱力学量 Q が他の示量量 $\{Q_i\}$ の関数であるならば, それは $\{Q_i\}$ の一次同次関数になる¹⁰⁰. つまり, $Q = Q(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ と書けるなら $\lambda (> 0)$ を任意のパラメタとして

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

となる.

Q_i だけを変化させたときの Q の変化は (微分可能なら) Q_i による偏微分係数 q_i で

¹⁰⁰ → 演 Ex.3.2. ある基本量は基本量でない量の関数でありうるが, そのような関係は (本書の立場では) 熱力学の基本的な関係ではない. たとえば, 内部エネルギーは温度 T の関数として書かれる場合があるかも知れないが, それは熱力学の基本的な関係ではない.

わかるが、3.6(1) は q_i が $\{Q_i\}$ の 0 次同次関数であることを意味している。つまり、 $\lambda (> 0)$ によらずに

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

である。

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

上の偏微分係数からわかるように、示強量は、基本的な量ではないが (→3.5)、熱力学で重要である。温度 T 、圧力 P などが示強量の例である。

3.4 なぜ熱力学には示強変数も出てくるか

3.3 に見たように、示強的な量が熱力学に出てくる理由は、系を大きくして行ってもそれが小さくならない、ということではない。示強変数が現れる理由は「熱力学の基本変数は示量変数である」 (→3.2) と (3.2) に尽きる (→ 演 Ex.3.4)。

3.5 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¹⁰¹。

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、別々の系をそれを介して接すると示強量が一致するような壁がいつでも考えられるのに対して、当然ながら、示量的物理量についてはそういうことはできないことから明らかだろう。

3.6 同次関数

u は原点を頂点とする n -次元錐 n -cone¹⁰² で定義されている n -変数関数とする。 λ

¹⁰¹《「経験温度」は本当に経験的か》経験温度という概念が純経験的に (熱力学なしで) 与えられるというのは極めて疑わしい。いかなる経験的概念も直接的にわれわれの身体感覚に窮極の基礎をおかなくてはならないが、生物において温度センサーは一律でない。メントールをわれわれは涼しく感じるが、それは冷涼感の感覚センサーがそもそもメントール類似化合物のセンサーを流用したものだからだ [D. D. Luu et al., Evidence that the cold- and menthol-sensing functions of the human TRPM8 channel evolved separately, Science Adv., 10, eadm9228 (2024)]. 適温範囲でのセンサーとストレスを感じる温度範囲でのセンサーはカテゴリーが違う。したがって、温度を基礎にして経験科学としての熱力学を構築するのは危険である。Maxwell は温度が存在するときに等温関係が同値関係であること (演 Ex.2.1 参照) を要請したが、その目的は温度が単一の量であることを保証するためであった。

¹⁰²(頂点が原点にある) 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。

(> 0) をパラメタとして, ある実数 p をとるとき

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

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

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

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

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

(2) (3.3) を λ で微分してから $\lambda = 1$ と置くと ((Ex3.4) 参照)

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

が得られる.

(3) u が微分可能ならば, (3.5) は u が p -次の同次関数であるための必要十分条件である. これを (同次関数についての) Euler の定理という (→Ex.3.3).

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 は系を熱力学的に記述するために必須な量である.

しかし, (系の持つ, あるいは系に出入りする) エネルギーとは何か?

巨視的な電磁気学及び力学においてエネルギーは明確に定義されているので, 熱力学は非熱的な巨視物理学で確立されたエネルギーの概念および測定法を無条件に踏襲する (→1.8). つまり, 非熱的巨視物理学を使うことで系のエネルギー (の変化) として理解でき, 測定できるもののみが熱力学に出てくるエネルギーだ.

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 (→演 Ex.3.5).

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

3.8 熱力学の物質的舞台と物理的役者

今まで見たように、内部エネルギー E は熱力学のカギになる物理量であるから、考察対象の系を記述するには必須である。しかし、それは通常何か物質的なものに担われている。つまり、系の記述の基礎として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¹⁰³。そのために系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)。与えられた系の化学組成をまとめて $\tilde{N} = \{\tilde{N}_i\}$ と書き化学組成座標 (chemical composition coordinates) と呼ぶことにしよう。

$\tilde{N}$ 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 E 以外の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¹⁰⁴。この $\{X_i\}$ を仕事座標 work coordinates と呼び、ひとまとめにするとときは $\mathbf{X}$ と表記する。

1.8 で議論したように、この本では概念や物理量は非熱的巨視物理・化学において了解されているものは曖昧さのないものとして受け入れる。仕事座標はすべて非熱的巨視物理の中で完全に理解測定できる。さらに、常識的な化学の知識を仮定する (→4.3)。

それゆえ、変数の組 $(E, \mathbf{X}, \tilde{N})$ は系の巨視的に観測可能な変数であって系の平衡状態を記述するのに使用できる。しかし、不幸にして、これらを熱力学の基本的座標として採用するのは4章で見るように (e.g., 4.4) かなり不便である。よりよい選択は 4.12 で考える (実践指針は演 Ex.25.5)。

3.9 仕事座標と仕事

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

このような操作、実験を実現するためにはしばしば過程をゆっくり行う (準静的過

¹⁰³ 非熱的な巨視物理が系の物質構成に通常言及しないのは、それが変化する状況避けるからに過ぎない。系の熱的变化はしばしばそういう簡単化を許さない。

¹⁰⁴ ただし、実際によく取り扱われる系については、伝統的にどういう組を使うかは決まっているのが普通だから、こういうことを一から考えなくてはならない場合はそうない。

程 →A.6) だけでいい¹⁰⁵.

巨視的力学と電磁気学の基本法則のみに支配されている世界では¹⁰⁶その世界を映画にとって逆回しで見ても別段不思議には見えない. 散逸がないからだ (→2.3). 散逸のない世界では, 仕事座標の変化は, それを一步一步逆に辿ることができるという意味で可逆である.

仕事座標 X_i が散逸を伴わないように変化すればそれに伴った内部エネルギーの変化は仕事形式 work form として $x_i dX_i$ 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¹⁰⁷. 一般的には仕事形式は次のような形を取る:

$$\omega = \sum_i x_i dX_i. \quad (3.6)$$

もしも系が物質的に閉じているならば (→4.3), 非熱的巨視物理では力学および電磁気学的エネルギーの保存則ゆえに ω は完全形式である (→9.8): $\omega = dE$. このため $\{X_i\}$ は仕事座標 work coordinates と呼ばれるのだ¹⁰⁸. 仕事座標の例は演習にいくつかある (→ 演 Ex.3.6-演 Ex.3.8).

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

3.10 熱現象を伴わずに仕事座標を変化できる

いわゆる「摩擦」¹⁰⁹がない限り, 無視できない熱現象を伴わずに (つまり, 散逸なし

¹⁰⁵しかし, 電磁気的な準静的過程というものはしばしば, われわれの日常的感覚で, かなり速い. たとえばモータでは通常の運転速度で力学エネルギーと電磁気的エネルギーの変換効率は 95% に達し, 超電導を利用するとさらに一割これを改善できると言われている.

¹⁰⁶ただし, 放射現象は生じないと仮定して (ただし →2.3).

¹⁰⁷実際には系の物質的構成にも依存する.

¹⁰⁸熱力学はエネルギーを変化させない量には注意を払わない. それゆえ, 仕事座標のリストから共役変数が巨視的に (事実上) 恒等的にゼロである変数は除かれている.

¹⁰⁹《いわゆる「摩擦」について》仕事座標 X の変化速度に「摩擦力」が比例している場合 (流体の粘性のように) はここに見るように, 散逸エネルギーは高次の微量になる. しかし, いわゆる固体間の接触による動摩擦の場合 (英語では dry friction と呼ぶ) は, 摩擦力は X を変化させる力やスピードと関係なしに一定値を取るから, エネルギー散逸量は変化速度の一次に比例することとなり, ゆっくりと変化させることにご利益がまったくない. したがって, いわゆる固体間の接触による動摩擦が無視できない場合には準静的変化は不可能であることに注意.

に) 仕事座標を変化させることができる。鍵になる観察は、たとえば電荷を移動するときゆっくりすれば Joule 熱損をいくらでも小さくできることである。

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

$$Q = \Delta t \times R \left(\frac{q}{\Delta t} \right)^2 = \frac{Rq^2}{\Delta t}. \quad (3.7)$$

となる。 Δt を大きくすれば、つまり、ゆっくりすれば、これはいくらでもゼロに近づけることができる (もう少し一般的な議論は演習 演 [Ex.3.10](#))。

ただし、ゆっくりするのに R を大きくしてはご利益はないことが (3.7) からわかる (→ 演 [Ex.3.11](#))。 R を大きくすることは通り道を邪魔することである。つまりボンベから漏れる気体の量を穴を小さくすることで減らすのと同じである (→ [6.5](#) (2))。これは可逆な過程ではない。化学反応を負触媒で遅くするなどというのも同じ話で可逆準静的過程を実現する足しにならない。

4 物質座標 — 準備 III

化学反応¹¹⁰のある熱力学に興味がない諸君は化学物質の量を3章ですでに扱った仕事座標(→3.9)の一種と理解してこの章を通り過ぎていい。

4.1 熱力学の物質的舞台

通常の熱力学の教科書では系を記述するのに内部エネルギー E と体積 V のような仕事座標が先ず出てくる。これらの熱力学変数は系の物質的土台を議論する前に導入されるのが常である。しかし、普通の熱力学座標 E および $\mathbf{X}$ といえどもそれらが存在するためには物質なしとはいかず、それらは物質に担われていなくてはならない¹¹¹。

だからこの本では物質的舞台はすでに言及されている(→3.8)。化学組成座標 $\tilde{N}$ が与えられた舞台の上で、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(→3.8)。

しかし、熱力学の物質的舞台は普通の演劇の舞台と重要な違いがある。それは、役者が演技すると舞台 $\tilde{N}$ がほぼいつも(かなり)変化することだ。この変化はしばしば厄介を引き起こす。実験者が介入しても舞台を不変に保つことは、一般に、不可能だ。

物理では作用があれば反作用がある。だから、上と逆に、舞台が変化すれば役者は影響されるはずだ。しかし、熱力学には注目すべき非対称がある。たとえ化学組成が変化する場合でも E と $\mathbf{X}$ は系外から(原理的に)制御できる¹¹²。

適当なケモスタットをそれぞれの化学種について用意すれば、普通の熱力学座標 $(E, \mathbf{X})$ を変更する間、すべての化学組成 $\tilde{N}$ を系外から制御可能ではないのか。しかし、こうして固定された化学組成は、一般には、 E および $\mathbf{X}$ が与えられた場合の平衡化学組成ではなく、非平衡定常状態に過ぎない。一般的に言って、普通の熱力学座標 $(E, \mathbf{X})$ を変更しながら、化学組成を平衡組成として維持することは化学平衡の原理(4.3 II)に反するのだ。

¹¹⁰《化学反応の意味》物理現象としての化学反応の重要な意味は何か？それは、外界との物質的交換なしに、内部エネルギーや仕事座標が変化するだけで、系の化学組成が変化しうる、ということだ。

¹¹¹筆者はこれを「幽霊非存在の原理」(no ghost principle)と呼ぶ。この世ではすべての存在が、情報といえども、担体である「もの」なしには存在しない。もちろん、その逆に、ゾンビーも存在しない。

¹¹²例えば、二つの系を合体して化学反応を起こさせる場合でも体積を合体前後で不変に保てる。

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る:¹¹³

(1) すべての化学反応は平衡状態を損なうことなしに好きなときに凍結することができる、つまり、特別な「凍結された平衡状態」*frozen equilibrium* という化学反応が進行しない‘擬似’平衡状態を考えることが許される¹¹⁴。

(2) 普通の熱力学座標 E および X が通常の真の平衡状態にあるときにも、化学反応は平衡状態にならない¹¹⁵。

処方 (1) はすべての反応が非常にゆっくりとしか進行しないならば現実的かもしれないが、多くの化学反応は自発的に無視できないスピードで進むことを忘れるべきでない。負触媒の使用は許容できない (→25.5 の注意)。処方 (2) は平衡状態を維持しながら非平衡過程を許容するので論外である。

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

4.3 熱力学が依拠する基本化学

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

(i) 化学物質の一定組成の法則¹¹⁶。

(ii) 系に実験者が加える化学物質の量と実際に系内でその化学物質の量が増加する量は一般に同じでない (化学反応の存在)。

少なくとも次の原理を認める:

(I) 化合物の混合および分離は準静的可逆的に実行可能である。

(II) すべての化学反応に ((E, X) ごとに) 化学平衡状態がある。化学平衡状態は次の意味で一義的である: 閉じた系 (= 物質的に閉じた系) を用意するためのすべての化学物質の量がわかっていれば¹¹⁷, これと現平衡状態での系の (E, X) (通常の熱力学

¹¹³以下のどちらでもない化学熱力学の本は、問題を直視せず誤魔化している (多くは誤魔化していることに気づいてさえいない)。

¹¹⁴これについての信頼できる記述は E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (North-Holland, Fifth revised edition 1967), p.35, J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (McGraw-Hill, 1961), p.100 に見られる。

¹¹⁵I. Prigogine and R. Defay, *Thermodynamique Chimique* (Editions Desoer, 1950)。

¹¹⁶《非化学量論的化合物》地球化学などでは大量に化学組成が整数比でない物質が現れる。これらも熱力学の対象とすべきなので、古典的な意味での一定組成の法則を要求するのはよろしくないが、本書は非化学量論的化合物を扱わない。

¹¹⁷これには、たとえば、閉じた系を準備するときに用意したすべての化合物の量 (仕込み量である) がわかっていればよい。

座標と呼ぶことにしよう)によって系の現平衡状態の化学組成は一義的に決まる¹¹⁸. (III) すべての化学反応¹¹⁹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必須である(→A.16).

4.4 化学物質の量の表現に起きうる問題

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

しかし, 第 i 物質を, 他の物質をまったく加えることなく独立の操作として, 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, 系に加えられた化合物は, 一般にはすぐに反応に参加して, 実験者が加えただけその化合物の量が系で増えるわけではない(→(4.2)).

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での観察が意味するのは化学量(化学物質のモル数)には少なくとも二つの側面があるということだ: (i) 実験者が系に化学物質を加える操作を記述する側面と(ii) 系中に実際に存在する化学物質の量を記述する側面, の二つである. ここで, (i)の場合にはすべての化学量は実際に加えることができる限り(つまり分離できる限り¹²⁰), すべての化学量は独立変数とみなすことができるが, (ii)では, そうではない.

(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号 N_i を使い, これを「物質座標」(materials coordinates)と呼ぼう. 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

¹¹⁸《化学平衡の一義性について》最初の平衡状態が指定されていて最終状態の普通の熱力学座標($E, \mathbf{X}$)が同一のときは最終平衡状態の化学組成は一義的に決まっているというのが(II)の主張である.

しかし, 普通合成したいような化合物は, 時間スケールにもよるが, 真に安定な化合物でないことの方が多いことに注意. したがって化学平衡を考えるとFeynmanの注意2.6に留意することが非常に重要だ.

¹¹⁹安定化学種間の反応である. たとえ, 化学結合を保ったまま進行しうる簡単な配座の変化でも化学反応とみなしてよい. そのような場合でも化学結合を切って, 幾何学的配置を変えた後で結合を再構築すると思えばいい.

¹²⁰もちろんすべての化合物が単離できるわけではない. その場合は25.2.

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 $\mathbf{N}$ は意味すると思っていい¹²¹。

熱力学座標 $(E, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ が与える化学平衡状態は一義的に決まっている ($\rightarrow$ 4.3 (II)) ので、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指定するために知る必要はない。

4.6 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 $\tilde{\mathbf{N}}$ を与える写像である:

$$\tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N}). \quad (4.1)$$

その存在は化学の原理 4.3 II が保証している¹²²。

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) 系内での実際の化学組成の変化は

$$\delta\tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N} + \delta\mathbf{N}) - R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N}) \quad (4.2)$$

で与えられる。

閉じた系では物質座標は化学反応があっても一定に選べるが、化学組成 $\tilde{\mathbf{N}} = R_{E, \mathbf{X}}(\mathbf{N})$ は、閉じた系では $\mathbf{N}$ (系を指定するパラメタである) が固定されているから、見ての通り、単純に、 $E, \mathbf{X}$ の関数である。

4.7 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、4.6 に見たように、操作的にも記述的にも熱力学的に独立に変化する化学量を表現する変数は存在しない: (i) 閉じた系では $\mathbf{N}$ は変数ではないから操作的に変えうる化学量を表現する熱力学変数は存在しない. (ii) 記述的には、たとえ系が閉じていても、たとえば、系の温度が (内部エネルギーの変化などによって) 変化すれば化学平衡が移動しうるから、各化学物質の化学量が変化はするものの、こ

¹²¹現時点での系の状態で $\tilde{\mathbf{N}}$ が決まっていなくても、そのような系を用意するために準備すべき化学物質のモル数 $\mathbf{N}$ はもちろん一義的でない。たとえば $A + B \rightleftharpoons C$ ならば A, B, C 全部を適当に混ぜても A と B しか混ぜなくても、通常の熱力学座標が $E, \mathbf{X}$ であるような平衡状態で同じ化学組成を実現できるかもしれない。このことについて詳しくは演 Ex.4.1 参照。

¹²²化学の原理は熱力学の前提であるが、そうして構成された熱力学が化学の原理、特に II、に矛盾しないことは、あとで確認しなくてはならない。25.12 には Gibbs エネルギー最小条件を満たす組成が存在することが示されている。その一義性は熱力学の平衡状態の一義性の原理 2.9 によることとなる。

れは $(E, \mathbf{X})$ に単に従属して変化するだけで、この場合にも独立変数としては化学量を記述する独立な熱力学変数は (閉じた系では変数とみなされない「仕込み量」, つまり, 系を準備するときに用意したすべての化合物の量, 以外) 存在しない。

4.8 操作変数としての N は加法的な示量変数である

核反応を普通の化学は許さないから原子数の保存によって¹²³, 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 $(E', V', \mathbf{N}')$ を合体して間の壁を取り除く操作を全体として閉じた断熱条件下で¹²⁴ 全体積一定として行なうと, 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 (→ 演 Ex.4.1).

4.9 実際に系に現存する化学物質のモル数はいい変数ではない

系内に存在しえて個別の化学物質として実験者が系に (代数的に) 加えることのできるすべての化学物質の, 系に実際に今存在するモル数 (化学物質 i のモル数) $\tilde{N}_i$ は化学組成座標であり (→ 3.8) 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。

しかし, ここで, 通常の教科書のように, 記述には便利な化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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 (既に述べてあることだが → 4.1) 次のような面白くない問題が生じる:

- (i) 化学平衡の存在からわかるように, $\tilde{N}_i$ 相互には一般には関係があるから, $\tilde{\mathbf{N}}$ は数学的な意味での独立変数の集まりではない。
- (ii) 系が物質的に閉じているとしても $E, \mathbf{X}$ (つまり, 通常の熱力学座標) を変化させれば一般には $\{\tilde{N}_i\}$ も変化する¹²⁵. 特に, 閉じた系では, 4.6 に注意してあるように, $(E, \mathbf{X})$ に完全に従属した変数である。
- (iii) 実験者が $\{\delta N_i\}$ を (代数的に) 系に加えたからと言って, 一般には, 系に現存する化学物質の量が $\{\tilde{N}_i + \delta N_i\}$ にならない。

したがって, 通常の熱力学の教科書が熱力学座標の一部として採用する $\tilde{\mathbf{N}}$ は座標として極めて不適切である。

¹²³ これは熱力学では基礎化学から輸入される経験事実として扱われる。

¹²⁴ 「断熱」 (→ 7.6) をまだまともに規定してないから, ここでは, 「全体として孤立させた条件下で」と理解していい。

¹²⁵ これから容易に推測できるように, $\tilde{\mathbf{N}}$ は (分割加法的ではあるが → 2.14) 加法的な変数ではない。

4.10 物質座標のまとめ

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。

(i) 4.8 で見たように、物質座標は加法的な量であるが化学組成座標は一般には加法的でない (もちろん示量量なので分割加法的ではある)¹²⁶。

(ii) 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 $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{N} + \delta \mathbf{N}$ と変化する。

(iii) 物質座標は系が閉じている限り (便利・不便はさておき) 一定に選ぶことができる。

4.11 物質座標と化学仕事

3.9 にある通常の仕事座標の場合 (3.6) 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 (化学ポテンシャルをはじめて導入した Gibbs に従って) 次の化学仕事形式 (*chemical work form*) で表す:¹²⁷

$$\zeta = \sum \mu_i dN_i. \quad (4.3)$$

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。

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ことがこの経験的裏打ちである。つまり、電解についての Faraday の原理 (→26.3) と可逆電池の存在 (→A.16, たとえば 26.6) がこれを可能にする。その説明はずっと後にする (→17.2)。

4.12 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 (→4.11) をまとめて扱うときは、それらをまとめて一般仕事 *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 (まとめて $\mathbf{Y}$) で表示する。この名前を選ぶ理由は少なくとも原理的に、実験者が好きなように各座標を個々

¹²⁶ただし、演 Ex.25.5 にあるように、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。」

¹²⁷従来の呼び方では質量作用 (mass action) を表す形式とでもいうべきだが「質量作用」というわけのわからない用語は廃止すべきだ。

独立に操作できるからだ。

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。これらを合わせて $(E, \mathbf{Y}) = (E, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ を熱力学座標 *thermodynamic coordinates* と呼ぶ。仕事座標と物質座標がひとまとめに扱われているからといって、それらの性格がかなり異なること (特に 4.9 (iii)) は忘れないようにしよう。

4.13 可逆断熱的な物質座標の変化

化学形式 (4.3) が操作的に意味を持つためには、物質座標の準静的可逆断熱的な変化が必要になる。そういう変化は化学物質の可逆な混合分離過程の可能性と可逆化学反応の可能性 (→ 4.3) から可能になる。化学仕事と機械仕事の等価性は、Helmholtz のように (→ A.17), 化学反応は (古典) 力学的な過程に過ぎないと力学的世界観に基づいて考える人々には当然のことであった。しかし、これは科学ではない。

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

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

第二の問題は有限の量の化学物質を系と外界の間で断熱的にやりとりするにはどうするか、という問題である。つまり、 $dE = \sum \mu_i dN_i$ をどう実現するかということだ。これは通常の熱力学の利用では使われない過程であり、話は込み入るのでここでは論じない (→ 演 Ex.4.3)。

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

ある系の熱力学座標 $\{E, \mathbf{Y}\}$ (→4.12) を使えばわれわれ巨視的観測者に区別できる平衡状態 (→2.8) はすべて区別できるか？ もちろん、そんなことはない。そもそも、内部エネルギーに示量的な変化 (つまり熱力学極限 →2.15 でも内部エネルギー密度に変化) を生じないような変数はわれわれに識別できても考慮の対象ではない (→3.9)。たとえば、系 (加法的な系である →2.11) の3次元的な形は van Hove 的な形 (→2.13) を保つ限りどうでもいい。あるいは二つの相が共存しているときその配置がどうなっているかはどうでもいい (→演 Ex.5.1)。

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平衡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¹²⁸。今後平衡状態と言うときには、しばしば熱力学的状態を意味する。

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* あるいはもっと丁寧に、熱力学的状態空間) とよぶが、5.1 にあるように、その系の異なった平衡状態は必ず熱力学空間の別の点に対応する。

熱力学空間で解析学が自由に使えるためには適当な位相を入れる必要がある。座標は異なった示量量なので物理量としての次元が違ったりしているが、すべてエネルギーに換算して測ることができるので、熱力学空間は通常の Euclid 空間、つまり普通の内積や長さの定義された線形ベクトル空間¹²⁹と考えていい。

複合系の熱力学空間としては、その構成単純系の熱力学空間の直積と (ほぼ) 考えておいてよい¹³⁰。

¹²⁸ 対称性が自滅する相変化の場合、たとえば Heisenberg モデルの場合のように磁化の方向が異なった無数の相が生じうるが、これらは熱力学的には区別できないことに注意。色の違いのようなものである。

¹²⁹ あるいは、これと位相同値な距離の入ったベクトル空間ならなんでもいい。

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

¹³⁰ 複合系の熱力学空間は、その構成単純系の熱力学空間の直積であるのが基本であるが、二つの単純系が透熱的に (→7.11) 結合されている場合には、エネルギーの交換ができるのでそれらのエネルギーの和を座標に取る方が都合がいいなどという話が後で出てくる (→10.10)。

5.3 熱力学座標は特権的な変数の組である

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

- (1) 熱に関係しない巨視的物理・化学で記述かつ操作できる示量変数の組である。言い換えると、それらを記述したり測定するために熱力学が要らない変数である。
- (2) (定義により →5.1) 平衡にある系の熱力学的状態を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 (の熱力学座標) 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¹³¹。その値は考えている平衡状態がいかんして実現されたかという履歴には一切依らない。

熱力学空間中のある集合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¹³²。さらに、状態関数の関数も状態関数だ。

当然ながら、状態量の関数は状態関数であり、状態量である。したがって、状態量は熱力学座標を独立変数とする関数でなくてもいい。たとえば、温度や圧力は基本的熱力学量ではない (→3.5) が、状態量であるから、温度と圧力の関数も状態量である。

5.5 熱力学的密度と場

熱力学の基本変数は示量変数であり (→3.2), その結果、熱力学に出てくる変数は示量変数と示強変数だけになる (→3.2) と述べたが、理論家は熱力学的極限 (系の大きさ無限大の極限) を好むということも述べた (→2.15)。その極限ではすべての示量変数は発散して意味をなさない。したがって、単位体積当たりの示量量、つまり熱力学密度 *thermodynamic densities* で平衡状態を記述することとなる。密度は示強性の量なので、元からあった共役示強量 (→3.2) は熱力学的場 *thermodynamic fields* と呼ばれる。つまり、熱力学極限をとった後の熱力学は熱力学的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)。実用的な熱力学では、密度で考えるより本来の示量変数を扱うのがはるかに便利なので¹³³、以下でも多くの場合密度を前面に出すことはしない。

¹³¹物質座標 $\mathbf{N}$ はいろいろの取り方があることからわかるように一義的に決まっていないと考えるかも知れないが、物質座標の真の姿はいろいろなとり方の「奥」にある「同値類」として閉じた系では確定している (→演 Ex.25.4)。実際の計算には物質座標のある取り方 (表現) を固定して普通通り計算すればいい (→演 Ex.25.5)。

¹³²ただし、熱力学空間の点と同一の熱力学座標値を持つ状態は平衡状態とは限らない (→6.1) から、この話は平衡状態に限定した話である。

¹³³たとえば体積だけを変えるという操作を密度で表現するのは楽でない。

5.6 平衡状態集合全体の形

ここまでで考えている系について熱力学座標 ($\rightarrow$ 4.12) を導入して, 熱力学空間 ($\rightarrow$ 5.2) を設定した. 考えている系に許される平衡状態 (正確には熱力学的状態) の全体 $\mathcal{E}$ は熱力学空間の全体を占めるとは限らない. それはどんな形をしているだろうか? 単連結 ($\rightarrow$ 5.7) でなかったりすると話が面倒になりうる¹³⁴. そこでまず $\mathcal{E}$ の様子 (トポロジー) を調べよう.

先の方で見ると, 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 $\mathcal{E}$ は弧状連結であって欲しい. さらに $\mathcal{E}$ に穴が開いていて ($\rightarrow$ 図 5.1), ある平衡状態ペアを結ぶ二つの連続曲線が $\mathcal{E}$ の中での連続的変形でお互いに移り変われないとすると状態量と普通考えられているものが状態だけでは決まらなくなる (来歴による) かもしれないのでまたまた不便になる. こういうことが起こらないことをまず保証しておこうというのが本章の前半である.

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

5.7 トポロジカルな用語解説

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

《弧状連結》ある集合が弧状連結であるとは, その集合の任意の二点をその集合内にある連続曲線で繋ぐことができることである. 連結性は弧状連結性を意味しない¹³⁵.

《単連結》ある集合が弧状連結かつ局所弧状連結¹³⁶であるとする. その中の任意の連続閉曲線を連続変形で一点に縮められる (もう少し数学の言い方に近づけると, 集

¹³⁴たとえば Maxwell の関係 9.10 のご利益がなくなる.

¹³⁵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. 連続曲線というものにはいろいろ奇想天外なものがあるからこういうことが起こるのだが, 物理では長さを持った連続曲線しか考えないのが普通である (たとえば 9.12). 物理での連結性は普通長さを持った曲線による弧状連結を意味するから, このような反例はそう気にしないでいい.

¹³⁶つまり, そのいかなる開部分集合も弧状連結だということ.

合中の任意の連続閉曲線が一点とホモトピックである) とき, 集合は単連結であると言われる.

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

《一点可縮》(one-point contractible) ある集合 S とその中の一点 P について, もしも, $F(x, t): S \times [0, 1] \rightarrow S$ なる連続関数で $F(x, 0) = x$ および $F(x, 1) = P \in S$ を満たすようなものがあるならば S は一点可縮である. 要するに, 連続変形で一点に縮められることである.

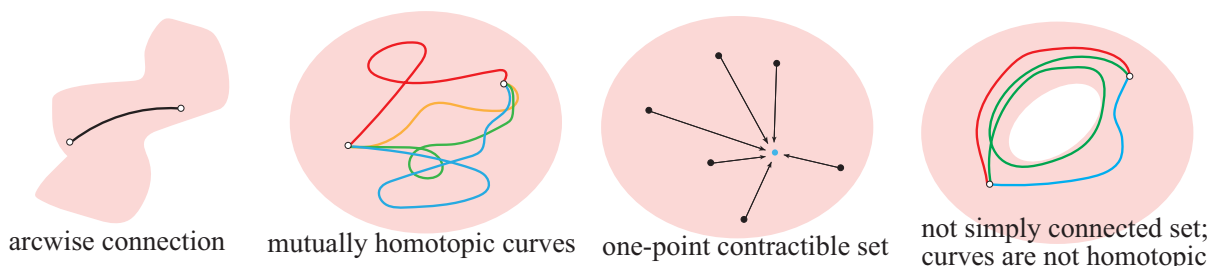


Figure 5.1: (二次元図形として) 弧状連結, ホモトピー, 一点可縮, 単連結

5.8 いろいろな平衡系

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

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

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

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

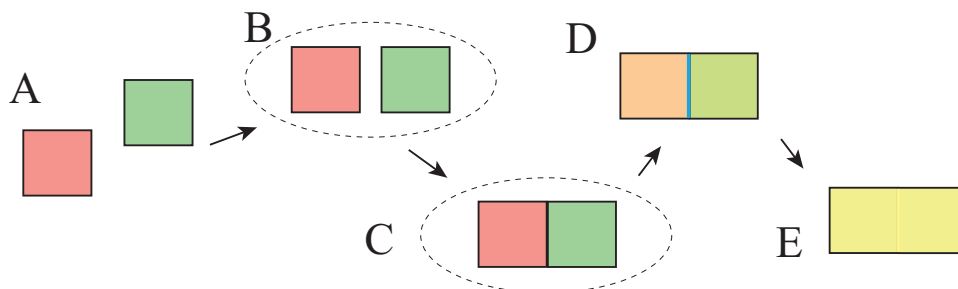


Figure 5.2: Various states of a compound system

A: 二つの別々の状態にある単純系。

B: この二つの単純系を一つの系の部分系と見ることは無論可能である。

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

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

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

できた複合系の二つの部分を壁を介して接しても (図 5.2C), 壁がもとの単純系を孤立させるようなものならば、複合系の平衡状態に変化はないが、これは一つの系の中にすべての相互作用を遮断する隔壁を挿入した系と考えることもできる (図 5.2C). ここで隔壁の性質を変えて (あるいは異なった性質を持った壁と取替えて) 操作座標の一部である示量量のやりとりができるようにして十分長い間経つと全体としてのある平衡状態に落ち着くだろう (図 5.2E). こうして初めの単純系の二つの平衡状態の「内挿的」な操作座標を持った平衡状態を作ることでもある¹³⁷.

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

5.9 平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は熱力学空間の凸集合である

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

¹³⁷《壁についての要請》 こういうことができるというのは理論的には要請である。すでに 2.1 に述べてあるが、再びはっきり書けば

「系の各熱力学座標あるいはその任意の組み合わせだけの交換を許すような壁が存在する」ことを仮定する。こういうことは「まとめ」に集めてある。

壁の存在は、物理的に直接的には局所的効果のみがあるので、示量量の交換以外の熱力学的影响はない。

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 ($\rightarrow$ 4.11) $(\mathbf{X}, \mathbf{N})$ である。それらを図 5.3 にあるように, (物質質量に関してあるいは示量量に関して) ある比率でつぎ合わせて複合系を作る。その際, 合わせられる系は全体としてエネルギー的にも物質的にも閉じているとする。



Figure 5.3: 内挿状態の生成

ここで平衡状態での操作座標 $\mathbf{Y}$ がすべて加法的 ($\rightarrow$ 2.14) であれば¹³⁸, 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が生成可能であることがわかる。つまり, 熱力学座標が Λ であるような平衡状態が存在する。したがって, $A, B \in \mathcal{E} \Rightarrow \Lambda \in \mathcal{E}$ なので, $\mathcal{E}$ は凸集合 ($\rightarrow$ 5.11) である。特に, 平衡状態の二点を $\mathcal{E}$ の中で繋ぐ曲線はすべてホモトピック ($\rightarrow$ 5.7 の用語解説) である。さらに $\mathcal{E}$ は一点可縮である。したがって, $\mathcal{E}$ の上の閉形式は常に完全である ($\rightarrow$ 9.11)。

重要な注意 図 5.3 に書いてある操作では, あたかも二つの系を接触してから間の壁を除いた後充分待てば自動的に Λ に相当する状態ができるような印象を与えるが, 実際には, 例えば接触混合後に温度が変わったりしうるから, 体積などの加法性が成り立つことは必ずしも自動的に保証されない。しかし, $\mathbf{Y}$ の加法性は保証されているから, Λ で規定される平衡状態が存在する。したがって, それはA, Bから構成

¹³⁸ 分割加法性では不十分なことに注意。演 Ex.5.2 を見よ。ある示量量が加法的かどうかというのは, 示量量は巨視物理化学で与えられるものだから, 熱力学以前に決まっている。この本では全て加法的だと仮定している,

可能なはずである．図 5.3 中の矢印はそれを意味しているのである (→5.10)．

物質座標は加法的なので¹³⁹，仕事座標さえ加法的ならば $\mathcal{E}$ は凸集合である．加法的でない仕事座標が従来の教科書で一般的に論じられることはないので本書では，以下， $\mathcal{E}$ は凸集合であるとする(→5.11)．

5.10 加法的変数は何を意味しているのか？

普通の熱力学の教科書では，示量変数 X の加法性は単純に 2.14 中の式を意味している．たとえば，体積 V は，体積が V の系と V' の系を合わせると全体の体積が $V + V'$ の新たな系になるので，加法的な量であると普通理解されている．

しかし，体積の場合でさえもこの加法性は自動的に(あるいは無条件に)成り立つわけではない．もしも容器が固くないと，たとえば，物質の混合に由来する T, P などの変化から全体積は変化しうる．この場合十分固い容器を使えば(余計に仕事などせずとも)加法性を確保できる(あるいは，強制できる)．

要するに，加法的示量量とは(たとえば断熱条件下で)，正味の(一般)仕事することなしに加法性を強制できる量のことだ．

物質座標で表現された物質質量や体積はこの意味で自明に加法的である．

5.11 凸集合

Euclid 空間における集合 Ω が凸集合 (convex set) 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．式で書くと、 $\forall \lambda \in [0, 1]$ とするとき

$$\forall x, \forall y \in \Omega \Rightarrow \lambda x + (1 - \lambda)y \in \Omega \quad (5.2)$$

ということだ．

二つの凸集合の共通部分はまた凸集合である．

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

¹³⁹すべての化学熱力学の教科書が採用している物質質量を記述する変数 $\tilde{N}$ は加法的でないことに注意．したがって $(E, \mathbf{X}, \tilde{N})$ で記述した $\mathcal{E}$ は凸集合ではないので，熱力学の大抵の一般的な道具が使えなくなる．

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 $(E, \mathbf{Y})$ はたか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 (= 熱力学状態 → 5.1) にあるとは限らない。たとえば一成分気体の熱力学座標は (E, V) であるが、ある状態のエネルギーと体積が (E, V) に一致するからと言ってそれが (E, V) できまる平衡状態であるとは限らない¹⁴⁰。中に気体の流れがあるかもしれない。したがって、熱力学空間内の連続曲線で表現できる過程が準静的であったり可逆であったりする保証は一般的にはない。

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 *quasiequilibrium state* というものを以下で導入する。

6.2 準平衡状態、単純系の場合

単純系 (→ 2.10) のある状態 (平衡状態とは限らない) P でその熱力学座標の観測値が確定していて (つまり、熱力学空間内に確固とした位置 P を占めていて)、しかもそれがある本当の平衡状態 R と巨視的観測でほとんど区別できない¹⁴¹ とき、 P は準平衡状態にあると言おう。

単純系で環境とのミスマッチのせいで状態 P が関与する状況で不可逆変化が生じるとする。たとえば、魔法瓶に入った熱いコーヒーが居室に置いてあるとしよう。上等な魔法瓶なら中のコーヒーの状態 P はほとんど一定であり、各時点では本当に温度一定の平衡状態 R がその近傍にある。つまり、居室に置いてある魔法瓶に入った熱いコーヒーはだんだん冷えていくので本当の意味では平衡状態にはないが、状態 R は P から各時点で巨視的観測でほとんど区別できないから P は準平衡状態である。

6.3 準静的過程

過程の各時点において、(単純)系の状態(系の周りはさておいて)が準平衡状態 (→ 6.2))

¹⁴⁰ もちろん、いうまでもなく、多くの非平衡状態は熱力学空間の中に納まらない。だが、熱力学座標は非熱的巨視物理・化学を使って定義されているから、少々平衡からずれたとしても確定した値を持っている場合はいろいろあるだろう。

¹⁴¹ ここで熱力学座標値でほとんど区別できないことは定義から自明である。ほとんど区別できないとは熱力学が相手にしない巨視的可観測量 (例えば内部での流れの場合) でもほとんど区別できないという意味である。

にあるとき、それを(その系について¹⁴²)準静的過程という¹⁴³

その定義上、準静的過程というものは着目している系(あるいは部分系)について言われることである。なぜなら準静的過程ではその途中の系そのものの状態が準平衡状態かどうかだけが問題だからだ。たとえその系が他と相互作用していて、その「他」が平衡になくても、あるいはその「他」とは平衡の関係になくても、それは知ったことではない。さらなる議論は演 [Ex.6.1](#) にある。

大雑把に言って、少なくとも単純系については、過程が十分ゆっくりと進行するならば、系そのものにとっては過程は準静的である¹⁴⁴。

ここで準静的過程の意義を先取りしておく。ある過程がある系にとって準静的ならそれに沿って熱力学を使って状態変化で何が起こるか計算できる。ここで、その系と相互作用している系との相互作用は系で生じていることが準静的である限りどうでもいい。ただしその場合、その系と相互作用している系で生じる変化は熱力学で相手にできる保証はないので、全体としてどうなるかは熱力学でわからないかもしれない。

注意: 系と環境を合わせた全体にとっての準静的過程は全体にとって単に十分ゆっくりな過程というわけではない。歴史的には、[A.6](#)にあるように、散逸を避けるというのが準静的過程を特筆する動機だから、この概念を導入した人達の意向を尊重するなら、「ただゆっくり」と「準静的」とを単純に同一視してはいけない(特に複合系について)。

6.4 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¹⁴⁵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。

6.5 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

¹⁴²系の環境がどうあろうと、またそれと系との関係がどうあろうと、「準平衡状態」の定義は系だけで決まっていることに注意。したがってその系について準静的過程であるかどうかも周りとの関係なしに判定できる。

¹⁴³**注意:**「準静的過程」の定義は本によって異なりうるから注意。しかし、どの定義も同程度にいいというわけでもない(→ 演 [Ex.5.4](#))。

¹⁴⁴これは過程が逆行可能であることを意味してはいない。

¹⁴⁵複合系についての議論をまともに書いてないが、構成単純系の間でやり取りされる量について、それらがほぼ平衡にあること(やり取りされる示量量の共役変数の落差が小さいこと)とすればよいので一般論はここに書かない。

的關係は、一般的には、ない。この項目では、まだ説明していない概念も使うが、一応の注意をまとめておく。

(1) 準静的過程とは、系の状態が準平衡状態 (→6.2) にある過程である。これは操作座標を変化させるとき、いわゆる「固体摩擦」(dry friction →3.10) がないならば、ゆっくりした過程の極限で実現可能であることは仕事についてはすでに考えた (→3.10)。物質座標については多少の注意は要るが仕事座標に準じる。熱の移動については 14.10。

(2) 系の操作座標あるいはその共役量の変化がゆっくりであっても可逆とはかぎらない。徐々に冷めていくコーヒーのような話を仕事座標や物質座標についても実現することができる (→演 Ex.6.2)。

(3) いくら変化が系全体に比して小さくても、変化そのものが激しい (コントロールされてない) ならば変化は系にとって準静的であり、無限小変化であっても、可逆とは限らない。火薬を微小部分に分けて爆発させて行くような過程を考えれば、こういうことは容易に想像できるだろう (→演 Ex.6.3)。

6.6 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,
- (iii) 平衡状態間の遷移で変わる状態量を計算するのに勝手な (可逆) 準静的過程を工夫して計算していい,

からである。

特にある変化が起きる過程の出発の状態 S は時間的に一定の状態であり、また目指す状態 F もそのようなものであることが普通なので、それらを平衡状態と見なすのはしばしば悪い近似ではない。そこで、考えている過程で状態量 (→5.4) がどのように変わるかは、状態 S から F にいくときに実際に生じた過程がなんであるかまったく知らなくても、 S から F に行く熱力学空間の中にある好都合な曲線を一つ工夫できれば求められる。この曲線に沿った過程は準静的に実現できる (→B.5) ので状態量の変化が曲線に沿って計算できる (簡単な例は 11.13 にある)。

7 熱力学の‘第一法則’

7.1 符号の約束

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

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

7.2 いわゆる熱力学の第一法則

A.9 で, Mayer と Joule の研究によって, 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, 系に導入された「熱量」 Q と「仕事」 W を合わせたものが (正しく換算すれば) エネルギーとして保存されるということが認識されたことを述べた. つまり, 系のエネルギーの増加 ΔE は $\Delta E = Q + W$ と書ける. これを熱力学の第一法則というのが伝統である.

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¹⁴⁶, また仕事も同様にはっきりしたものである. ところが, 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¹⁴⁷.

¹⁴⁶巨視的物理学ではエネルギーは測定法まで確立している. そこでわれわれの基本方針 **1.8** に従って, **3.7** にあるように, 内部エネルギーはすでに確立した概念であり物理量であるとする.

¹⁴⁷それは温度が経験の対象としては得体の知れない量だからだ.

《温度は熱力学と独立の経験的概念ではない》

今日, われわれは「温度」を数直線 (の一部) と一対一対応した概念であると信じているが, 生物学的には, 温度の「尺度」はさまざまなセンサーから得られる情報の総合であり, その結果が温度という数値に対応することを結論するのは容易でない. 例えば「明るさ」のように生物学的なセンサーがフォトンカウンターとして理解可能な概念とは非常に異なる.

温度について考えるのは, われわれが観測したことをどう表現するか反省するいい機会だ. 現実の物質的世界と概念や論理の世界を関係づけるためにわれわれは言葉を使うが, 言葉はこの二つの世界の境目にあるわけではなく完全に一方に属している. そのゆえに, いかに高級な概念や数学を使ってもこの二つの世界の関係を一義的に曖昧さなしで規定することができない. これは完璧に形式化された論理体系のモデルが一義的でない本質的理由である. この二つの世界の関係が一義的なのは, その関係が天与のもの, つまり, われわれの神経系の活動と世界のある性質の関係が進化生物学的に与えられている場合だけである. そうでない場合, 経験が一義的に概念を与えることはあり得ない. 「温度概念」には今述べた一義性のためのこの基本的性格が欠けている.

仕事 W は既に出来上がっている巨視的物理学で測定できる (→3.10). ΔE はエネルギーだからその既存の巨視物理での測定法を確立して, $\Delta E - W$ で「熱」量を定義するのが最も物理として自然だろう (→7.10).

7.3 仕事座標と物質座標の等価性

すべての化学反応におけるエネルギー変化は電氣的なエネルギー変化に可逆準静的に, 原理的に, 変換することができる¹⁴⁸. すべての化学反応, たとえば生化学反応も (→演 Ex.26.22), 酸化還元反応, つまり電子のやりとりとして理解することができる (→26.4). その際反応の進行量と交換される電子の量 (電荷にして q) には定量的関係がある (→26.3). さらに反応による系のエネルギー変化は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, 26.6). これらで化学エネルギーと機械的エネルギーはともに同じエネルギーで一定の換算率を持つことは確立された.

いずれにせよ, 化学エネルギー (ζ で表現される物質の出入りに伴うエネルギーの変化 →4.11) と通常の非熱的物理でのエネルギーとの当量関係は経験的に確立されているものとする ('Faraday の原理' とでもすべきだろう).

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 (→3.9 および 4.11) をどう計算するかは非熱的巨視物理と化学が決めている.

すでに前に述べように (→3.9) 普通の巨視的な機械は巨視的な仕事をかなりの速度でも高い効率で実現するように設計されている. 仕事形式は演習 (演 Ex.3.6 以下) に例があるように通常の巨視物理に従って計算される¹⁴⁹. それは熱力学では既に既

ではなぜ「温度概念」は基本概念であるとみなされたのか. 歴史的には, 熱は「火の粒子」の運動と想像されこれに力学的世界観が結びついて気体運動論的温度解釈が (正しくないにも関わらず) 自然と見なされるようになった. これが後に第二法則的温度と結び付けられて温度概念が確立したのである (→11.7). 温度概念あるいは等温の概念を熱力学の基礎に持って来る初等熱力学に見られる行き方は循環論であることを危惧すべきだ.

¹⁴⁸原理的には, すべての化学結合が酸化還元反応として生成可能であればいいのだ. それは可能である (→4.3 III). ここで「等価性」には二つの側面があることに注意. Faraday や Joule が化学エネルギーが機械的エネルギーに変換されるとき, あるいはその逆の変換が生じるときに確立した換算比率 (当量 equivalent) の普遍性の問題, もう一つは, 第二法則 (→17.3) に関係した側面なのだが, Faraday も Joule も熱力学紀元前 (BC: Before Clausius) であったことを忘れないようにしよう.

¹⁴⁹このために巨視物理が完成していて完全な理論が必要なのではない. 必要なのは相手にしている仕事座標が操作的に定義でき, 散逸がない場合の仕事座標変化によるエネルギー変化が測定可能なことだ (たとえば, 共役変数の値のいろんな状態での表 (と, 表を使うのだから, 値についてのある程度の滑らかさの保証) があればいい).

知の巨視物理によって与えられている。

化学的変化によるエネルギーの変化 (→4.11) は電氣的な仕事に可逆的に変換できるので概念的に新たな問題は生じない (→7.3)¹⁵⁰。

いずれにせよ、系外から系にされる一般仕事は熱力学を前提としないで測定できる。

7.5 断熱環境の必要性

7.4 に説明してある過程で一般仕事を系にしても系の中で散逸が起こりうる。そのために生成する熱は系から逃げて行ってしまうのは困るし、また外から熱が入ってくるのも困る。加えた一般仕事の量が ΔE と (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¹⁵¹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介してエネルギーを加える過程の具体的な実現方法には依存しなくなるような環境のことである。

ここで、はじめの平衡状態 A から終わりの平衡状態 B に行く途中の断熱過程はなんでもよくそれが準静的だとか可逆だとかいうような制限はない。このとき、その一般仕事は系の内部で散逸されても構わない¹⁵²。 ΔE は系外の環境が一般仕事の形で失うエネルギー $\tilde{W}$ に一致する。この過程が可逆準静的であれば $\omega + \zeta$ (準静的の場合の一般仕事形式, (4.3), (3.6)) を経路に沿って積分して ΔE がわかる¹⁵³。

¹⁵⁰ これは A.16 などに見たように、実験家の間では当然として使われ、理論家も Helmholtz の解説 (→A.17) や (A.18 で引用されている) Gibbs の熱力学論文でも何の問題もなしに認められていたようである。

¹⁵¹ B.6, B.7 で見るように、任意の二つの平衡状態の少なくとも一方から他方に至る断熱過程が存在するので、ここで A から B への変化ができないときは、その逆の過程を扱う。

¹⁵² とは言え、始点 A と終点 B が固定された断熱過程なので、どんなことでもやっていいというふうにはならず、自ずから制限がある。

¹⁵³ その積分可能性は非熱的な巨視物理のエネルギー保存則が保証する。

7.7 物を通さない断熱壁

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

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

系外から加える仕事の総量 $\tilde{W}$ が測定でき、また系が受け取ったエネルギーの総和 ΔE が測定できれば、原理的に、壁の断熱性は検証できる。系外から加える仕事の測定は非熱的な巨視物理が適用できる操作を使えば可能である。系がどれだけのエネルギーを受け取ったかは、はじめと終わりの平衡状態 A, B がいつも同じ二つの状態であることが確認できれば、 ΔE は一致するから、その値を実測できなくても、断熱性は検証できる¹⁵⁴ (→ 演 Ex.5.5)。

7.8 エネルギー計性

共役示強変数がエネルギーにあらわに依存する操作示量変数を持つ系をエネルギー計と呼び、そのような系はエネルギー計の性質 *energy meter property* を持つということにしよう。

より正確には操作座標 $\mathbf{Y}$ が与えられた条件下でその共役示強変数 $\mathbf{y}$ の値の集合からエネルギー密度への関係が単射になっているような¹⁵⁵系をエネルギー計と呼ぼう。

いわゆる気体温度計は圧力がエネルギー密度に単調に依存する系でありエネルギー計の例である。

この例でわかるように、共役示強変数 $\mathbf{y}$ は熱力学以前に非熱的な物理や化学の中で操作的に定義されている変数であるので、熱力学を離れて計測できる。特に、エネルギー変化量が一致しているかどうか観測可能である。たとえば、示量変数の交換をある系とエネルギー計の間に許すと、系のエネルギー密度が変化したかどうかはわかる(エネルギー密度が直接測れるわけではない)。

どんな物質でも温度計になるわけではないことからわかるように、どんな系でもエネルギー計になる保証はない。しかし、どんな系もエネルギー計の性質を持つようである。

¹⁵⁴もちろん、断熱壁の性質は壁そのものの性質で中に含まれている系とは無関係であることは前提であるが、これは「壁」を「境界条件」と解釈してよいとしている(→2.1)ので問題ない。

¹⁵⁵つまり、 $\mathbf{y}(E, \mathbf{Y}) = \mathbf{y}(E', \mathbf{Y}) \Rightarrow E = E'$ 、あるいはその対偶、 $E \neq E' \Rightarrow \mathbf{y}(E, \mathbf{Y}) \neq \mathbf{y}(E', \mathbf{Y})$ ならば

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。内部エネルギーの変化が一般仕事 $\tilde{W}$ だけによるのではない場合、食い違い $Q = \Delta E - \tilde{W}$ を「熱」(heat)としてやりとりされたエネルギーという。

熱はエネルギーのやりとりの一つのモードであって、何か「熱」というものが(「熱素」→A.2で考えられていたように)流れ出たり流れ込んだりするわけではない。熱として系に入ったエネルギーも一般仕事として系に加えられたエネルギーも系の中ではその区別を失う。

経験事実によれば、断熱環境にない系は操作座標を固定したまま内部エネルギーを変化させることができる¹⁵⁶。

7.10 熱の定量化

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

まず、普通の壁に囲まれたある系の始状態 $(E, \mathbf{Y})$ から一般仕事 $\tilde{W}$ を系に加えることによって、終状態 $(E + \Delta E, \mathbf{Y}')$ に至ったとしよう。 $\Delta E - \tilde{W} = Q$ 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)¹⁵⁷。 ΔE は系のエネルギー計性(→7.8)からある共役量を測定することで決まる。

7.11 熱接触

断熱的ではないがいかなる操作座標(→4.11)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¹⁵⁸。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¹⁵⁹。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

¹⁵⁶精密に言えば、これは経験によってしか裏打ちされないようなので、熱力学にとっては要請あるいは原理の一つである(→B.3)。

¹⁵⁷環境あるいは系外の装置にとって「準静的」な仕事の供給がエネルギーを受け取る「系そのもの」にとって準静的であるとは限らない

¹⁵⁸こういうことが可能である、というのは、厳密に言えば、熱力学の仮定の一部である。「まとめ」参照。

¹⁵⁹これは一般的な熱力学的平衡とは異なることに注意。熱としてのエネルギーのやりとりに関してのみ平衡なのである。

る¹⁶⁰。この Q は 7.10 に書いたようにして測定することができる。

はじめそれぞれの平衡状態にあった二つの系を熱接触させると、一般に、一方がエネルギーを失い他方がそれを得る。エネルギーを失う方をより熱い系 *hotter system*, 他方をより冷たい系 *colder system* という。この関係はひとえにそれぞれの系の接触前の状態で決まる。さらに到達する平衡状態の一義性 2.9 から、熱い冷たいの関係は二つの状態が与えられれば再現性がある (同一の実験を繰り返すたびに一方がより熱くなったり冷たくなったりと変わることはない) (→ 演 Ex.5.6)。熱い冷たいの関係は温度概念 (の有無) と関係なく決められていることに注意¹⁶¹。

7.12 熱と仕事はいつも区別できるのか

ここまではどんな過程においても熱と仕事はいつでも区別できるような書き方をしてきたが、実を言うと、いつもそうできるわけではない。非常に激しい変化では変化のスケールが巨視的でなくなりうるから、仕事と熱の区別は曖昧になりうる¹⁶²。しかし、熱力学では、熱と仕事ははっきりと区別できると仮定する¹⁶³。

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

7.13 熱力学におけるエネルギー保存則

7.10 にある熱の定義は、エネルギー保存則が成立するように熱量 Q を決めているので、いわゆる熱力学の第一法則 $\Delta E = W + Q$ はもはや物理法則ではない。では熱力学固有の経験事実の核心はなんなのか？それは、Mayer-Joule の原理 *Mayer-Joule principle* (→ A.9) と呼ぶべき「仕事は常に一定の換算率で熱量に変換できる」ということである。化学仕事も仕事と見なせるし (→ 4.11) もちろん生成した熱はどんな系にも加えることができることを意味しているから、Mayer-Joule の原理は

一般仕事は常に一定の換算率で熱量に変換して任意の系に加えることができる。
と書くのがよい¹⁶⁴。

¹⁶⁰ これは表現のあやであって、正式には熱伝導という形でエネルギー Q が移動したというべきところを「熱をやったりとったりした」と言っているのだ。歴史的には Black が熱平衡の重要性を認識した (→ A.2)。

¹⁶¹ ここでは「熱い冷たいの関係」が推移的であることなどは仮定されていない。だから、何か数値的な大小関係で「熱い冷たいの関係」が表されることは保証されていないことに注意。

¹⁶² ここで区別できると言うのはエネルギーのやりとりのモードとして区別できるというのであって、一旦系の中に入ってしまうと内部エネルギーとしてその区別は意味を失う。

¹⁶³ 操作的には、断熱壁が意味を持つ、と仮定しているのである。

¹⁶⁴ 普通の教科書では、「任意の系に加えることができる」と言う言明があることはほぼない。しか

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¹⁶⁵.
まとめると,

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

7.14 運動エネルギーと熱エネルギーの ‘比較’

1 kg の物体が 100 km/h で走っているとすると, その運動エネルギーは 386 J である. この物体が水であるとして, その運動エネルギーを熱の形でそれに加えると, その温度は 0.1 K も上昇しない. これからちょっと「熱を使える」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にとっていかに革命的であったか実感できるだろう¹⁶⁶.

し, これがないと, どんな高温の系にも熱として加えられる保証がなくなる. いくらでも高い温度の熱源が仕事の散逸で可能になることの保証は必要である.

¹⁶⁵ただし, 熱力学において, エネルギーの変化を少数の操作座標の変化で記述しようとすれば, あまり急激な変化は避けなくてはならない.

¹⁶⁶蒸気機関車が文明の象徴になったのも頷ける. Dvorak の九番 (「新世界より」1893 年) 最終楽章の冒頭は蒸気機関車の出発する様子の描写である (Abbado BPO でそこだけ: <https://www.youtube.com/watch?v=S5sB4B2lCaQ>).

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, 7.13) と矛盾しない形で証明した Clausius の仕事 (→A.10) は「熱」が特別な形のエネルギー 移動のやり方であることを確立した. Clausius の議論の核心は, 彼自身の言葉を借りれば, 「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」.

今日では, 「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. この章で見るようにこの原理にはいろんな形があるが, すべて同値である¹⁶⁷.

8.2 第二法則は物質座標をもあらわに考慮しなくてはならない

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

この結果, 第一および第二法則を物質座標をも取り扱えるように拡張することに原理的問題はない (ことになっている →4.11). 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.

特に注意すべき点が二つある:

- (1) 上に述べた普通の仕事と化学仕事の関係は, 従来の熱力学では言及もされないが, 経験事実あるいは原理として述べられなくてはならない (→7.3).
- (2) ‘化学座標’ の特異な性格 (→4.5, 4.10) を忘れてはならない.

蒸気機関や内燃機関では「化学エネルギー」を機械的エネルギーに大規模に変換するのに燃焼による熱の発生が必須である. もしも, 熱の形のエネルギー移動がこの過程で必須だとしたら, 熱力学の今の体系が根本的に狂うということを認識すべきだ.

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,

¹⁶⁷そうでないとする, どうか? すべての自然現象には繋がりがあから, 第二法則による原理的不可能性を克服できることになる. そこで本書ではいろんな原理の本質的同値性の証明はしない (とはいえ演習にはあるかも).

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

と述べることができる。

熱力学における言明すべてに通じることだが、熱力学 (特にその原理) が禁止しないことは生じて構わない (→8.4)。つまり、「より熱い系から熱接触でより冷たい系に熱として内部エネルギーが移動し、しかもその二つの系を取り巻く環境になんの変化も生じないような過程が可能である。」もちろん、「より冷たい系からより熱い系に熱として内部エネルギーが移動し、その二つの系を取り巻く環境になんらかの変化が生じるような過程が可能である。」このような言明は熱力学を自己完結的な体系に近づけるには絶対に必要である (が、上に述べた原理そのものはこれらの可能性について何も言っていないことに注意)。

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¹⁶⁸が、一般的に言って、熱力学が不可能と言わない過程や事象は現実に生じうる。これを、経験事実として、熱力学の「メタ原理」*metapriciple of thermodynamics* と考えるべきだろう。そこで、基本的な要請として

熱力学のメタ原理: 熱力学があらわに禁止しないことは起こりうる。

をおく。「あらわに」と書いてあるのを見落としてはいけない¹⁶⁹。

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 (→4.12) が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」¹⁷⁰

と述べられる。化学反応は勝手に生じて構わない (従来の教科書の致命的欠陥につい

¹⁶⁸熱力学は巨視物理、基礎化学を前提とするのでそれらが禁止することは熱力学でも禁止されていることに注意。

¹⁶⁹熱力学のメタ原理は、熱力学で意味を持たない、あるいは原理が直接的に言及しない命題についてはもちろん意味のある命題を生み出さない。「動物は食事ぬきで永久に生きることはない」などという原理は熱力学にないから「動物は食事を抜かなければ死ななくていい」という命題は熱力学の命題ではない。仕事 W と化学仕事 Z の関係 (→8.2) についても何も言わない (ので、すでに述べたように (→7.3)、その関係は別に規定しなくてはならない)。

¹⁷⁰物質座標の取り方は一義ではない (→4.5, 特にその脚注) ので、ここで「変化しない」とは過程の前後で同一の物質座標値が採用できるという意味だ。

ては → 演 [Ex.8.3](#)). 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.

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 (→ 演 [Ex.8.1](#)).

8.6 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¹⁷¹ (→ 演 [Ex.8.2](#)).

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 (→ [8.7](#)) で仕事をすることができるが (→ 図 [8.1](#)), 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.

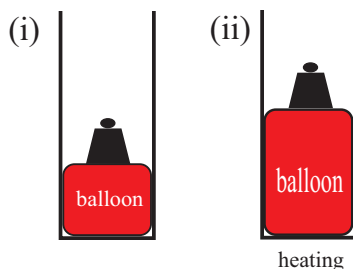


Figure 8.1: 一熱源で仕事はできるが, 元に戻れない.

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.」

8.7 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

¹⁷¹ 《Thomson の原理と化学反応》. ここで, 旧来の Thomson の原理は, 化学仕事 (いわゆる質量作用), つまり化学反応を無視した定式化になっていたが, 化学反応まで第二法則の下に統御するためには, 「仕事」というときにあからさまに化学仕事 (質量作用) によるエネルギーのやりとりをも含む表現にしなければならない. 従来, 化学への言及がないのが通例だが, 言及もしない現象について原理や法則が適用できるとするのは奇怪なことだ.

は系と熱接触して (→7.11) しかも一定温度に保たれている環境のことだ¹⁷²。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、有限な大きさの水槽では実現不可能だ。したがって、現実には存在しえないから、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。

(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 (図 8.2) 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ことはこの世ではまともである。

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

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てある)。A, B に 0°C の氷を入れる。A は断熱のための氷を入れるところで、生じた水は横に捨てるようになっている。B で溶けた水は下の容器にためて計量する。

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

8.8 三つの原理は同値である

¹⁷²まだ「温度」をちゃんと規定していないから、正確には次のようにいうべきだろう: 熱浴とはどんな系と熱接触した後でも、接触しなかったいかなる系との「より熱い/より冷たい」関係も変わることはない系のことである。

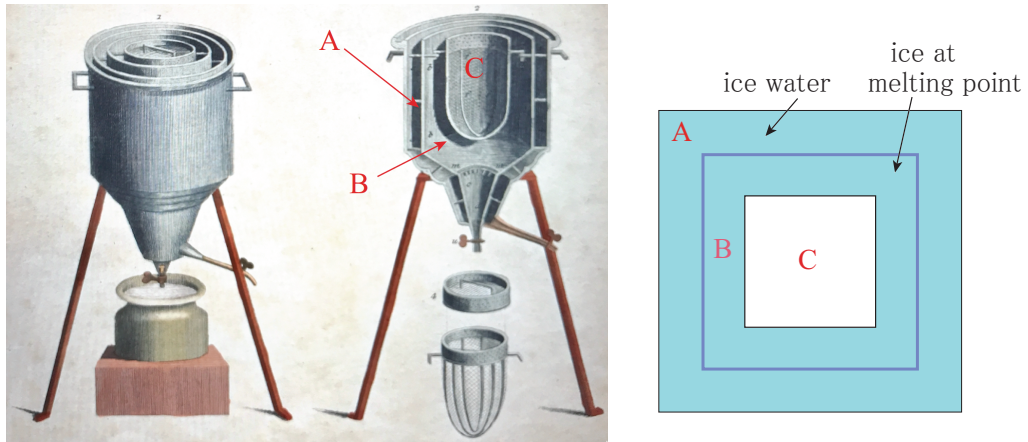


Figure 8.2: Laplace の氷熱量計

形式的な証明は与えないが，Clausius の原理 $\Rightarrow$ Planck の原理 $\Rightarrow$ Thomson の原理 $\Rightarrow$ Clausius の原理を示すのがたいていの初等教科書の流儀である．この章の冒頭で述べたように，同値でないと何が起こるか考えれば物理的には自明だろう．

9 偏微分と微分形式の初歩

これから先、多変数関数の微積分の初歩が必要であるので、ここに必要な数学に関係した話をまとめておく。ただし、まともな入門や説明ではないから多変数関数の初等解析はきちんとした本¹⁷³で学習してあることを前提にする¹⁷⁴。読者はこの節を飛ばし、万一必要になったら戻ってくるので構わない¹⁷⁵。

9.1 偏微分と方向微分

多変数関数の初等解析，たとえばその連続性については知っているものとする。偏微分も知っているだろうが，たとえば二変数関数 $y = f(x_1, x_2)$ が点 (x_1, x_2) で x_1 について偏微分可能 partial differentiability とは x_2 を固定して f を x_1 の一変数関数とみなしたときそれが微分可能なことである (→ 演 Ex.9.2)。

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

多変数関数の難しい点は，ある点ですべての偏微分が定義できるからといってその関数のその点での連続性さえ保証されていないことだ。ある点，たとえば原点ですべての向きの方向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

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

この場合直線に沿っては原点で問題なくゼロに近づくが， $(x, y) = (t, t^2)$ に沿って $t \rightarrow 0$ にすると原点では $1/2$ になる¹⁷⁶。

9.2 偏微分の「熱力学的」記法についての注意

¹⁷³たとえば，高橋陽一郎「微分と積分 2」(岩波講座 現代数学への入門, 1995)。

¹⁷⁴ここで，熱力学空間で多変数解析をするのだが，そのためには熱力学空間に位相をいれなくてはならない。5.2 で熱力学空間は Euclid 空間として設定してある。

¹⁷⁵熱力学は非熱的巨視物理や化学から分離して一本立ちしている分野ではなく (→ 1.8) それを補完するものだ。それゆえ，実解析が巨視物理の自然な道具である限り，それは熱力学の自然な道具であり，本書の説明には組み込まれる。

¹⁷⁶R. E. Gelbaum and J. M. H. Olmsted, *Counterexamples in Analysis* (Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964) に書いてある例。この本は大変有用である。

たとえば2変数関数 $f(x, y)$ の偏微分は数学では、単に

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

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

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

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

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

と書かなくてはならない。例えば次のような計算は容易にできなくてはいけない。

例題 $f(x, y) = (x^2 - y^2) \tan y$, $z = x - y$ とする。次の「熱力学流で書いた」偏微分を計算して x, y で表現せよ (→ 演 [Ex.9.1](#)).

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

では、熱力学では、なぜ数学のように明確な関数の定義を採用して偏微分を表記しないのか？

数学では記号 f はあくまで関数の記号であり、関数はいかなる独立変数を使っているか、ということまでコミにして定義されているが、熱力学では記号 f に当たるもの、たとえば E とか、 μ というものは関数の記号ではなく、あくまで物理量、内部エネルギーとか化学ポテンシャルを表していて、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¹⁷⁷。

¹⁷⁷従って、例えば、 T, V の関数としての E と S, V の関数としての E は数学的にはまったく別の関数である。

9.3 強微分可能性

多変数関数 f が原点で接平面 tangent plane を持つためには、偏微分可能性ではまったく不十分であることを知っている (9.1 の例を思い起こそう).

多変数関数の場合、その強微分可能性 strong differentiability とは次のことを意味する; 二変数の場合だと $\Delta f = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2)$ と置くとき

$$\Delta f = A\Delta x_1 + B\Delta x_2 + o\left[\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}\right] \quad (9.6)$$

が成り立つように¹⁷⁸定数 A, B を選ぶことができるならば f は (x_1, x_2) で強微分可能 strong differentiable であるという. つまり、線形近似が局所的に使えるということが強微分可能性である.

f が偏微分可能であれば A, B は偏微分係数で与えられるから、上の関係を

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 \quad (9.7)$$

と書き、 f の全微分 total derivative という.

強微分可能性を、普通、単に微分可能性というが、本書では、これが普通の偏微分係数がすべて存在するのとは違う概念であることを喚起するために、面倒であるが少なくとも初めのうちは強微分可能性と書き続ける (が、ただ微分可能と言えば強微分可能のこととする; 読者は‘強’を書かなくていい).

9.4 強微分可能の条件

定理 すべての偏微分係数がある点で存在して連続ならば、関数はその点で強微分可能である ($\rightarrow$ 演 Ex.9.3).

二変数のときにこれを示しておこう. 定理の中の「ある点」の座標を (x_1, x_2) と書こう.

$$\Delta f = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2) \quad (9.8)$$

$$= [f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2 + \Delta x_2)] + [f(x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2)] \quad (9.9)$$

¹⁷⁸ o : ある x に依存する量 $q(x)$ が $x = 0$ の近くで $q(x) = o[x]$ であるとは $\lim_{x \rightarrow 0} q(x)/x = 0$ ということ, つまり q が高次の微小量であることを意味する. たとえば, $x^{1.01} = o[x]$.

だが，ここで x_1 と x_2 それぞれに平均値の定理を使うと， $\theta, \theta' \in (0, 1)$ として

$$\Delta f = f_{x_1}(x_1 + \theta \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) \Delta x_1 + f_{x_2}(x_1, x_2 + \theta' \Delta x_2) \Delta x_2 + o \left[\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2} \right] \quad (9.10)$$

となる．ここで偏微分がよく使われる略記法を使った：

$$\frac{\partial f}{\partial x} = f_x, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = f_{yx} \text{ [独立変数を書く順序に注意], etc.} \quad (9.11)$$

偏微分係数が連続だと仮定したのだから， $\Delta x_1, \Delta x_2$ がゼロに近づくとき (9.10) は (9.7) に収束することがわかる．より多くの変数があっても上の論法がそのまま使えることは明らかだろう．

9.5 勾配を使った全微分の表現

n 変数関数 f について一般に

$$\text{grad} f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \quad (9.12)$$

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 (9.7) 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，

$$df = \text{grad} f \cdot dx \quad (9.13)$$

と書ける．

多変数の Taylor 展開の初めの項を

$$f(x) = f(x_0) + \text{grad} f(x_0) \cdot (x - x_0) + o[\|x - x_0\|] \quad (9.14)$$

と書くことができる．ただし $\| \cdot \|$ は Euclid 距離である．

9.6 偏微分の順序の交換

偏微分係数 $\partial f / \partial x_1$ は x_1 と x_2 の関数だから，その偏微分 (二階偏微分) も (それが微分可能ならば) 考えることができる． $\partial f / \partial x_2$ についても同様である．そうすると x_1 で先に微分するか x_2 で先に微分するか二通りの二階偏微分が考えられる．

定理 ある領域で $f_{x_1 x_2}$ と $f_{x_2 x_1}$ が共に連続ならば $f_{x_1 x_2} = f_{x_2 x_1}$ である．

領域内の一点 (a, b) の近傍で Δ を次のようにおく：

$$\Delta = f(a + \Delta x_1, b + \Delta x_2) - f(a + \Delta x_1, b) - f(a, b + \Delta x_2) + f(a, b). \quad (9.15)$$

x_1 についての平均値の定理を $f(x_1, b + \Delta x_2) - f(x_1, b)$ に使うと $\theta \in (0, 1)$ として

$$\Delta = \Delta x_1 [f_{x_1}(a + \theta \Delta x_1, b + \Delta x_2) - f_{x_1}(a + \theta \Delta x_1, b)]. \quad (9.16)$$

次に平均値の定理を x_2 に使うと $\theta' \in (0, 1)$ として

$$\Delta = \Delta x_1 \Delta x_2 f_{x_1 x_2}(a + \theta \Delta x_1, b + \theta' \Delta x_2). \quad (9.17)$$

これと導関数の連続性の仮定から

$$\lim_{(\Delta x_1, \Delta x_2) \rightarrow (0, 0)} \Delta / \Delta x_1 \Delta x_2 = f_{x_1 x_2}(a, b) \quad (9.18)$$

が得られる。ここまでの計算を今度は x_2 を先にしてくり返せば

$$\lim_{(\Delta x_1, \Delta x_2) \rightarrow (0, 0)} \Delta / \Delta x_1 \Delta x_2 = f_{x_2 x_1}(a, b) \quad (9.19)$$

も得られる。

注意 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、 $f_{x_1 x_2} = f_{x_2 x_1}$ が保証されるわけではない。熱力学の原理と二階微分可能性から $f_{x_1 x_2} = f_{x_2 x_1}$ は結論できない。

9.7 微分形式¹⁷⁹

一般に n 次元空間に n 個の関数 f_i があるとして、

$$\omega = \sum_{i=1}^n f_i dx_i \quad (9.20)$$

を 1-形式 1-form (一次微分形式) と呼ぶ。(9.13) はその例である。

9.8 完全形式

1-形式がある関数の全微分 ($\rightarrow$ 9.3) で書けるとき、つまり (9.13) 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。

¹⁷⁹ 深谷賢治「解析力学と微分形式」(岩波講座現代数学への入門 18) の第二章あたりが適当な入門だろう。

注意 ただし、数学ではほとんどの場合出てくる関数は無限階連続微分可能とされているのに対して、熱力学ではそうタチがいいとは限らない。

9.9 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)

$$df = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (9.21)$$

を与える¹⁸⁰.

(ii) 独立変数の微分 dx_i に施したものはゼロである: $d(dx_i) = 0$ (独立変数を2階微分することに相当している).

微分形式の掛け算には記号 $\wedge$ (ウェッジ) を使い,

$$dx_1 \wedge dx_2 = -dx_2 \wedge dx_1 \quad (9.22)$$

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, 直観的には, 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 (9.22) のようになる¹⁸¹.

(iii) $d(fdx) = df \wedge dx$.¹⁸²

(9.7) を (iii) を使って外微分すると, f が二階連続偏微分可能なら 9.6 から $d^2 f = 0$ がわかる:

$$d^2 f = df_{x_1} \wedge dx_1 + df_{x_2} \wedge dx_2 \quad (9.23)$$

$$= (f_{x_1 x_1} dx_1 + f_{x_1 x_2} dx_2) \wedge dx_1 + (f_{x_2 x_1} dx_1 + f_{x_2 x_2} dx_2) \wedge dx_2 \quad (9.24)$$

$$= f_{x_1 x_2} dx_2 \wedge dx_1 + f_{x_2 x_1} dx_1 \wedge dx_2 = (f_{x_2 x_1} - f_{x_1 x_2}) dx_1 \wedge dx_2 = 0. \quad (9.25)$$

これでわかるように, 一般に, 作用素として, $d^2 = 0$ である.

9.10 閉形式

もしも 1-形式

$$\omega = \sum_i f_i(x_1, \dots, x_n) dx_i \quad (9.26)$$

¹⁸⁰ 数学では f はしばしば無限階微分可能と仮定される. この項目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.

¹⁸¹ ベクトル積を思い出そう.

¹⁸² これは微分形式の積の外微分のほんの特殊な場合である.

を外微分したとき $d\omega = 0$ になるならば, ω は閉形式 *closed form* と呼ばれる. 計算すればすぐ分かるように

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (9.27)$$

ならば ω は閉である. (9.27) 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 $\omega = dF$ の場合には偏微分の順序の交換可能性:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \quad (9.28)$$

を意味している.

9.11 Poincaré の補題

9.10 で見たように, 完全形式は閉形式だ. 逆は真だろうか?, つまり, $d\omega = 0$ であるならば, $\omega = dF$ であるような関数 F があるだろうか?

一点可縮な集合 ($\rightarrow$ 5.7) の上ではこれは正しい, つまり一点可縮な集合の上で定義された閉形式はいつも完全形式である. これを Poincaré の補題 *Poincaré's lemma* という.

平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は熱力学空間において一点可縮なので ($\rightarrow$ 5.9) 熱力学では一般仕事形式 ω (3.6) + ζ (4.3) に Poincaré の補題が成り立つ.

9.12 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¹⁸³に長さを持った連続曲線 C があるとする¹⁸⁴. 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, $x = c(t) = (c_1(t), \dots, c_n(t))$ と書くとき

$$\int_C \omega = \int_0^1 \sum_i f_i(c(t)) \cdot c'_i(t) dt \quad (9.30)$$

¹⁸³「 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.

¹⁸⁴《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, $x = c(t)$ ($t \in [0, 1]$) と書くと, 曲線の長さは

$$L = \int_0^1 \|c'(t)\| dt \quad (9.29)$$

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

を計算することである。

そこで、考えている空間の2点 A と B を繋ぐこのような曲線 $x = c(t)$ に沿って完全形式 $\omega = dF$ を積分することは、 $c(0) = A$, $c(1) = B$ であるから

$$\int_C \omega = \int_0^1 \frac{dF(c(t))}{dt} dt = F(B) - F(A). \quad (9.31)$$

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¹⁸⁵。

9.13 熱力学に出てくる線積分

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るれば終状態でのその値を計算することができる (→9.12)。特に、閉じた曲線に沿って一周線積分すれば結果はゼロになる。

微分形式 ω の完全性をチェックすることは、その閉性をチェックしただけでは一般にはわからないが、9.11 からわかるように、その定義域に穴などなければ、 $d\omega = 0$ を確認するだけでいい。つまり、至る所で Maxwell 関係が成り立っていることを見ればいい。熱力学では、平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は一点可縮 (→5.7) だから、それで十分である。

$d\omega = 0$ を確認するには、外微分 (→9.9) としてこれを計算すればいい (→ 演 Ex.9.4)。

9.14 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：

$$\int_m \omega = \int_m f dx dy, \quad (9.32)$$

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：

$$\int_m (\omega + \omega') = \int_m \omega + \int_m \omega'. \quad (9.33)$$

当然ながら $dy \wedge dx$ の積分はマイナスになる (→9.9 (ii))。

9.15 積分変数の変換：ヤコビアン

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

¹⁸⁵経路の具体的な形を気にしなくてはいけな線積分の例は演習にある (演 Ex.9.4)。この例は考えている領域で完全形式ではない。

しよう¹⁸⁶. そうすると,

$$\begin{aligned}
\int_M f(X, Y) dX \wedge dY &= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x dx + X_y dy) \wedge (Y_x dx + Y_y dy) \\
&= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) (X_x Y_y dx \wedge dy + X_y Y_x dy \wedge dx) \\
&= \int_m f(X(x, y), Y(x, y)) [X_x Y_y - X_y Y_x] dx \wedge dy. \quad (9.34)
\end{aligned}$$

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 (第 20 章):

$$X_x Y_y - X_y Y_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{\partial X}{\partial y} \\ \frac{\partial Y}{\partial x} & \frac{\partial Y}{\partial y} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (9.35)$$

つまり,

$$dX \wedge dY = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} dx \wedge dy \quad (9.36)$$

である. これで 2-形式の積分と変数変換がわかった.

9.16 Maxwell の関係のヤコビアンによる表現

$\omega = \sum x_i dX_i$ を閉 1-形式 ($\rightarrow$ 9.10). とすると

$$0 = d\omega = \sum dx_i \wedge dX_i. \quad (9.37)$$

特に二変数のみ変化するとすればこれからもちろん Maxwell の関係が出る. これを $X_i X_j$ 平面の (関数の定義域ないの勝手な) 領域 M で積分すれば¹⁸⁷

$$0 = \int_M [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] = \int_M \left[- \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right)_{X_j^c} + \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} \right] dX_i dX_j. \quad (9.38)$$

また,

$$0 = \int_M [dx_i \wedge dX_i + dx_j \wedge dX_j] = \int_M \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] dx_j \wedge dX_j \quad (9.39)$$

$$= \int_M \left[\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} + 1 \right] \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_i^c} dX_i dX_j. \quad (9.40)$$

¹⁸⁶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).

¹⁸⁷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.

$X \rightarrow x$ は微分同相なので，いわゆる Maxwell の関係は，もしも Jacobian が連続ならば， M は勝手なので，¹⁸⁸

$$\frac{\partial(x_i, X_i)}{\partial(x_j, X_j)} = -1 \quad (9.41)$$

と同値である¹⁸⁹．ただし，以上で，偏微分で一定に置かれている独立変数は書かれてないすべての独立変数であるが，ヤコビアンとしては実質的に 2×2 の部分のみ考えればいい．

¹⁸⁸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．

¹⁸⁹ $\partial(S, T)/\partial(V, P) = 1$ は昔から知られていて，その「証明」に’ はエネルギー保存則が核心である，など書いたものもあるが，物理と無関係な一般的な数学的な関係である．

10 熱力学空間の構造

第二法則の重要な帰結 10.9 を順を追って示していく．複合系一般を論じる必要はないのでここでは (ほぼ) 単純系についてのみ議論する．

10.1 断熱可逆準静的過程の可能性

与えられた系の熱力学空間の中でその平衡状態 (熱力学的状態 → 5.1) 全体の集まりを $\mathcal{E}$ としよう¹⁹⁰．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)．

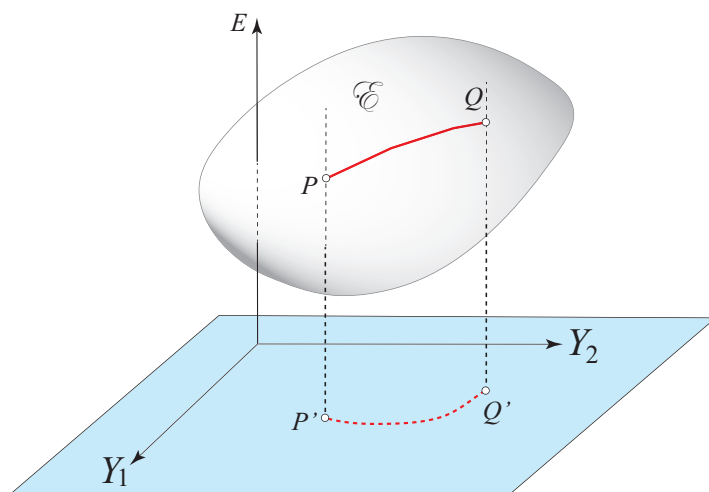


Figure 10.1: ある系の平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ (実際にはこれは有限集合ではないが便宜上そのように描いてある) とその中の断熱準静的可逆過程; 垂直の破線は操作座標一定の線を表す． P' から Q' に操作座標面上の赤い破曲線にそって操作座標 (薄青い面がそれで張られている) に断熱準静的な可逆変化をさせると, 内部エネルギー E は $dE = \omega + \zeta$ に従って P から Q への赤線にそって変化する．

われわれの方針は非熱的巨視物理と化学に基づいて (→ 1.3) 熱力学を順を追って展開することだ．非熱的巨視物理と化学が許す限り操作座標を断熱準静的でしかも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 (3.9 の ω + 4.11 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．精密にいうと, この存在が一義的であることは熱力学なしには言えないようだが (演 Ex.10.1 参照), それを仮定

¹⁹⁰実際には $\mathcal{E}$ は有限集合ではないが, 図 10.1 では便宜上そのように描いてある．例えば示量変数は何倍しても意味があるから, 通常は, $\mathcal{E}$ は熱力学空間の原点を頂点とする錐 (→ 3.6) を含むべきだ．

しても議論に支障はないので Y -面上の P' と Q' をつなぐ C^∞ 曲線¹⁹¹ $Y(\tau)$ (図 10.1) に沿った断熱準静的可逆過程は図中の P と Q をつなぐ赤い曲線一つとする。

10.2 ある平衡状態から断熱過程では到達できない平衡状態がある

以下の考察は今まで説明してきたすべての事実や原理を使う。特に、熱力学の第二法則として Planck の原理 (→8.5) を使うので図解して再録しておこう：

Planck の原理：「断熱過程の前後において操作座標 (→4.12) が変化しないならば内部エネルギーは非減少である。」(図 10.2)。特に、エネルギー軸に平行な直線に沿って系の状態は断熱的に下がることはできない¹⁹²。

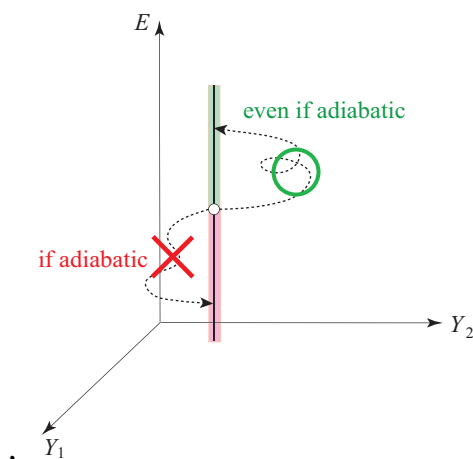


Figure 10.2: Planck の原理: 白丸の状態から赤い部分には断熱過程では行けない; メタ原理 8.4 によって緑の部分には断熱過程でも行くことができるが、可逆的ではない。ここで垂直の直線は操作座標が一定の過程で行き来できる平衡状態の集合である。

ここで「断熱過程」は(実現できるなら)なんでもいい¹⁹³。とにかくはじめと終わりの平衡状態の操作座標が一致すれば(つまり、仕事座標と物質座標が一致させられて、その間で何が起こっていても断熱なら)いい。物質の系外とのやりとりももちろん許される。

10.3 断熱可逆準静的に到達できる点の内部エネルギーは経路によらず一意に決ま

¹⁹¹このような強い要請があるわけではなくある程度滑らかで「病的でない」ということ。

¹⁹²Planck 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、図 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。

¹⁹³断熱とは系と熱的に接している各熱源との間でやりとりする熱がそれぞれ貸し借りなしで総和がゼロになっていけばいいのである。特に孤立していることと断熱的であることは物理としては違う。

る

操作超平面への射影 P' と Q' をつなぐどんな断熱可逆準静的過程も ($\mathcal{E}$ 中にある限り) P を出発すると (各断熱可逆準静的過程はそれぞれ) 一義的に L 上のある状態に至ること ($\rightarrow$ 10.1) は受け入れてよい.

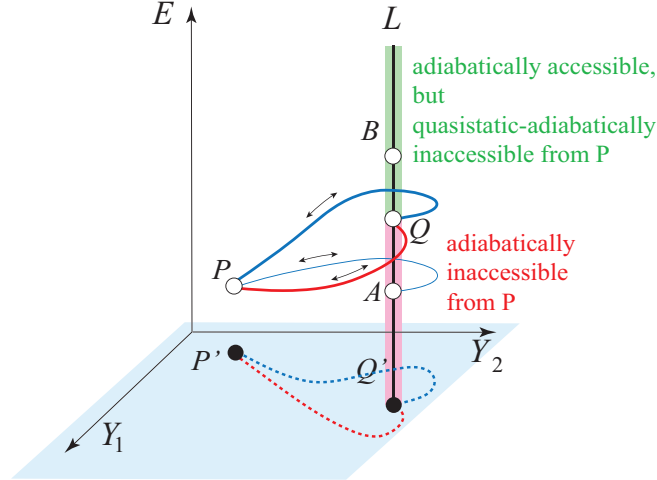


Figure 10.3: P' - Q' (図 10.1 と同じく, 赤の破曲線) に沿った一般仕事形式の積分もまた別の P' - Q' (青の破曲線) に沿った一般仕事形式の積分も第二法則のおかげで P から出発すれば同じ Q に到達する. つまり, P から断熱可逆準静的に至り得る P を通らない垂線 L 上の点 Q は一義的に決まり, A や B のようなところに行くことはない.

ここで 図 10.3 の青の破曲線に沿って P から出発した積分結果の終点を Q^* としよう (図には描いてない). L の上で (図 10.1 の赤い曲線の終点) Q の下の A に Q^* が来ると (図 10.3)、 P - Q も P - A も可逆だから Q から A に断熱的に行くことができ Planck の原理に反する. 同様に Q^* が B のように Q の上に来ることも許されない. つまり, $Q^* = Q$ でなくてはならない.

こうして, P から L に至る ($\mathcal{E}$ 中の) 断熱可逆準静的過程はパスによらずにすべて Q に, そしてその状態にだけ至ることがわかった.

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 $\mathbf{Y}$ -座標) に連続的によるので¹⁹⁴, いろいろと Q' を動かして, 対応する到達可能な Q をすべて集めて, P を通

¹⁹⁴ この連続性は巨視物理の一般的結論からくる. $\mathbf{y}$ についてよく知らないから, 単純に微分方程式の解の性質からこれを結論できない.

るすべての断熱準静的可逆過程からなる連続的な超曲面 (hypersurface)¹⁹⁵ A_P を作ることができる¹⁹⁶. A_P を P を通る断熱可逆超曲面と呼ぶことにしよう.

その作り方から, P における A_P の勾配は定義されているので A_P は P で強微分可能 ($\rightarrow$ 9.3) でその勾配ベクトルは P における $\mathbf{y}$ 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 (薄緑の曲面) を前と同様にして作ることができる (その中の曲線は図 10.4 では緑になっている).

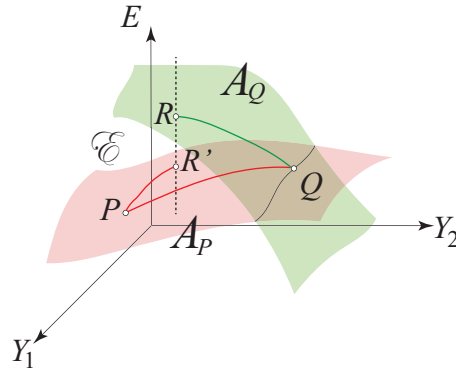


Figure 10.4: 赤い曲線は A_P の上に, 緑のは A_Q の上にある. A_Q に載っている R が A_P に載っていて操作座標が同じ R' の真上にあると仮定した図が描いてある. すべて可逆なので $R \rightarrow Q \rightarrow P \rightarrow R'$ と断熱的に変化でき Planck の原理に反する.

もしも, A_P と A_Q が一致しないならば一方が他方より E 軸に沿って上にあるような点 $R \in \mathcal{E}$ がある. R は A_Q に載っており, A_Q が A_P より図 10.4 にあるように上方にあるとする. このとき, R' を R の真下で A_P に載っている状態とすると, $RQPR'$ という断熱過程が可能になって Planck の原理に反することとなる.

それゆえ, A_P と一点でも共有するいかなる断熱可逆超曲面も A_P と一致することになる:

$$Q \in A_P \Rightarrow A_Q = A_P. \quad (10.1)$$

¹⁹⁵ n 次元空間中の $(n-1)$ 次元の多様体のことを元の空間の中の超曲面という. 空間そのものよりも次元が一つ下の, つまり余次元 1 の, 幾何学的対象のこと.

¹⁹⁶ Q' は P' が載っている操作座標面に平行な超平面 (元の空間より一次元下, つまり, 余次元が 1 の, 線形部分空間のこと) による $\mathcal{E}$ の切り口がつくる凸集合の中にあるから A_P は一点可縮である; 穴も何にもあいてないただの一枚の超曲面 (余次元 1 の多様体のこと) である

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¹⁹⁷。

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 (→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。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ったとすると、この同じ上下関係がすべての E -軸に平行な直線について成り立つ。図 10.5 のようなことは以下に説明してあるように生じない。

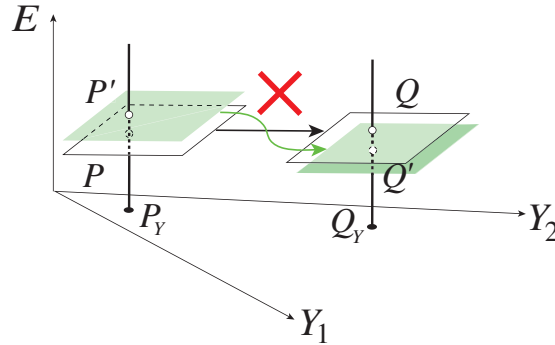


Figure 10.5: 断熱可逆超曲面の上下が入れ替わることはない; 縦の線はエネルギー軸に平行な直線とする。

P' と P は同一の操作座標 (P_Y) を持つものとする。同様に、 Q' と Q は同一の操作座標 (Q_Y) を持つものとする。このようなときは、 P' から断熱可逆的に Q' に、また P から Q に断熱可逆的に行くこともできる。 P' を出発して Q' に行き、エネルギー軸に平行な直線に沿って断熱的に Q' から Q へと行くことができる。そこで PQ の可逆性を使って、全体として断熱過程で P' から P へと状態を変えることができ、Planck の原理が成立しなくなる。

こうして、2枚の異なる断熱可逆面は $\mathcal{E}$ のどこで見ても内部エネルギー軸に沿って (双方とも存在しているならば) 上下関係が一定していることがわかった。

10.7 断熱可逆超曲面は E にどのように関係するか

¹⁹⁷ $\mathcal{E}$ の境界において、それが局所的に開いてない場合には、境界点を考えることとなるが、その場合には適当な片側微分がある。

$\mathcal{E}$ 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としてただ一つの断熱可逆超曲面内にあるから ($\rightarrow$ (10.1)), 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) とに一对一でしかも順序を変えない対応がつくことがここまで示された. この対応が同相 (一对一でそう方向に連続) であることは自明だろうが以下はダメ押しである.

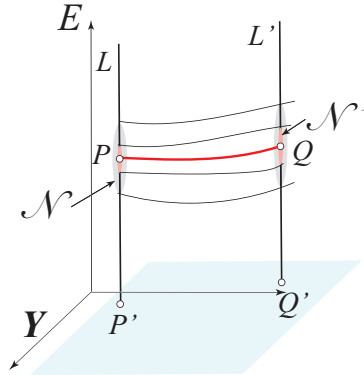


Figure 10.6: 断熱可逆超曲面は E に連続的に依存する

操作座標面に垂直な (つまり E 軸に平行な) 直線とある断熱超曲面の交点の内部エネルギー E を少し変えた時にそこを通る断熱超曲面が大きくその形を変えるようでは面白くない. この E 依存性についてどの程度のことが主張できるか.

図 10.1 の P と Q を結ぶ断熱可逆経路を考えよう (図 10.6 赤い曲線). P を通る垂線 (E 軸に平行な直線) 上での P の任意近傍 $\mathcal{N}$ から出発した断熱可逆経路は一義的に Q を通る垂線 L' 上のある点に到達する. 解の上下関係が変わらないのだから $\mathcal{N}$ から出た全ての断熱可逆経路は Q を含む L' 上のある近傍 $\mathcal{N}'$ を含む. 解の上下関係が変わらないので $\mathcal{N}'$ から P へと戻る断熱可逆経路の集まりは $\mathcal{N}$ に含まれる. つまり, 任意に小さな P の近傍に断熱可逆経路によってうつされる Q の近傍があり, また逆向きの関係も正しい. したがって, 断熱可逆経路は E に連続的に依存する. その結果断熱可逆超曲面も E に連続的に依存する ($\rightarrow$ 演 Ex.10.3). つまり, 断熱可逆超曲面をある特定の操作座標 $\mathbf{Y}_0$ における内部エネルギー値 E_0 でパラメタづけして $(E(\mathbf{Y}; E_0), \mathbf{Y})$ と表示すると, $E(\mathbf{Y}; E_0)$ は E_0 に連続的による.

10.8 断熱可逆超曲面はどのくらい滑らかに E によるか?

断熱可逆経路の E についての微分可能性, つまり $E(\mathbf{Y}; E_0)$ の E_0 についての微分可能性について何が言えるか? 以上あからさまに仮定してきたことだけからは連続性以上をいうことはできないだろう. 後に見るように断熱可逆超曲面が E に滑らか

に依存するといろいろと都合がよい．これを言うには今まで熱力学に仮定してきたことだけでは不十分であるので，例えば公理的なアプローチでは特別にそのための公理を設ける．本書では，簡単のために，この知恵に倣って， $E(\mathbf{Y}; E_0)$ の E_0 についての微分可能性をあからさまに仮定する．(→ 演 [Ex.10.3](#)).

10.9 断熱可逆超曲面まとめ

今までわかっ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往来できる平衡状態の集合からなる連続な超曲面 (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 (→ [10.5](#)).

$\mathcal{E}$ 内で操作座標一定の (つまりエネルギー軸に平行な) 直線上の各点はすべて一つそしてただ一つの断熱可逆超曲面内にあるから，これらの断熱超曲面集合と実数のある区間 (エネルギー軸のある部分) とに一对一滑らか¹⁹⁸な対応がつく (連続性については [10.7](#); 微分同相的な関係の条件についてはこれを受け入れる [10.8](#)).

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 $\mathbf{Y}$ に関して連続だけでなく強微分可能である．

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) 純粹に非熱的に生じうる現象の全体であり，特に化学反応など物質的な面を忘却してよい場合は，系のある状態から生じうる巨視的電磁気学および力学の基礎原理だけに頼って議論できるすべての現象が生じる空間である¹⁹⁹．したがって，この超曲面内で生じうることは熱力学と無関係に議論することができる．熱力学は，異なった葉層間の転移も議論しうるようにすることで巨視物理の視野を拡張する．

10.10 複合系の可逆断熱超曲面

複合系の場合，その熱力学空間は基本的には構成単純系 i の熱力学空間 $(E_i, \mathbf{Y}_i)$ の直積である (→ [5.2](#)) が，それを適当に簡約あるいは縮約した空間を考えることが有用であることもある．

まず，全内部エネルギー $E = \sum_i E_i$ と各構成単純系 i の操作座標 $\mathbf{Y}_i$ で張った空間 $(E, \mathbf{Y}_1, \dots)$ を熱力学空間として複合系を考えて見よう．ある断熱準静的可逆過程をこの簡略化された熱力学空間の状態 P から始めることにするとしても，この P は，

¹⁹⁸ 「滑らか」とは微分可能という意味．

¹⁹⁹ とはいえ，熱力学が取り扱える系は加法的な系 (→ [2.11](#)) であったことを忘れないようにしよう．

一般には、複合系のある一つの平衡状態だけを意味しない(操作座標は同じだが、エネルギーについてはその総和が同じだけだ)。そこでPを初期平衡状態とした過程と言っても、初期条件が一つに指定されていないのだから、一般化された仕事形式を積分した結果は同じとは限らない。つまり、Pを通る断熱可逆超曲面は一義的でなくなる。操作座標が一致したときたまたまエネルギーの総和が一致しただけだ。これら異なった超曲面はPにおいてさえ可逆で行き来できる状態の集まりではない。

では本来の直積空間で考えなくてはいけないうと、断熱過程を考える限りは、以下に見るように複合系を断熱壁で囲まれた透熱関係(→7.11)で結ばれた単純系の集まりに分割して考えればよいことがわかる。

まず、全体としては断熱されているが操作座標の変化以外でもエネルギーのやりとりを許す壁で接した二つの単純系でPlanckの原理を考える。単純系の一つに仕事をするとき、もう一つの単純系ともエネルギーのやりとりがあるから、各系のエネルギーの増減を別々に考えることには意味がない。つまり、このような場合には個々の単純系に別々にPlanckの原理は適用できない。それも当然である。それぞれの系は断熱系ではないのだから。

次に、操作座標のやりとりはするが、互いに断熱的な単純系二つからなる複合系でPlanckの原理を考える。単純系の一つに仕事をする時。それは断熱系なので、複合系を作る他の単純系は環境の一部に過ぎない。したがって、操作座標の変化による内部エネルギーの変化についてはそれぞれの単純系に別々にPlanckの原理が適用できると考えればよい。

以上をまとめると、複合系でPlanckの原理を考える時は、それを断熱壁で囲まれた透熱関係で結ばれた単純系の集まり(独立透熱系とでもよぼう)に分割して別個に考えればよく、それぞれの独立透熱系について10.3から10.7に至る議論に変更はなく、10.8と同様の要請をするので、断熱可逆超曲面が構成でき、それは単純系の場合とまったく同様10.9にまとめた性質を持っていることがわかる。つまり、複合系の断熱可逆超曲面は独立透熱系それぞれの断熱可逆超曲面の直積で与えられる。

B 補講 熱力学空間の経路の実現可能性

B.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 $\mathcal{E}$ は凸集合である (→5.9). よって $\mathcal{E}$ 中の任意の点 P と別の任意の点 Q を結ぶ連続曲線が $\mathcal{E}$ の中にある. この経路は実際の物理化学的な準静的な可逆過程 (→A.6) として実現できるだろうか²⁰⁰? 熱力学の教科書はしばしば $\mathcal{E}$ 内で任意の二つの平衡状態を結ぶ過程は準静的な可逆過程として実現可能だと (いつもははっきりそう言うとは限らないが) 仮定するので, 以下の議論は論じるまでもないとして無視される. しかし, $\mathcal{E}$ 内の勝手な連続経路が準静的可逆過程として実現できることを示しておくのは重要である. これがあって初めて熱力学を $\mathcal{E}$ 内の任意の経路に沿って自由に適用できることになるからだ (→6.3).

B.2 断熱可逆過程

10.1 で論じたように, 一般仕事形式 $\omega + \zeta$ を $\mathcal{E}_P$ (P を通る E が一定の超平面) に載っている P と Q' をつなぐ連続曲線に沿って積分すると, P と (Q' と操作座標が一致する A_P の上に載っている) ある点 Q をつなぐ経路ができる (→10.4). よって, P と Q をつなぐ断熱可逆準静的な過程が存在する. 繰り返すが, この可能性はあくまで熱力学の外から持ち込まれた巨視物理による結果であるから, 熱力学にとっては純粋に仮定である. しかし, 持ち込まれている原理的仮定は, 熱力学が前提としている巨視物理・化学に含まれているので, わざわざ熱力学の原理としては述べられていない.

B.3 操作座標を保っての E の変化

Planck の原理 (→8.5) は E 軸に沿って垂直な状態変化を論じる. 図 10.2 で断熱的に破線に沿って E を減少させることはできないが, 増加させることは可能である. 後者は, 実際的には仕事を散逸によって熱に変換することで可能になる. そうなら断熱でなしに同じことができていいはずだ,

そこで, 次の仮定を明示的におくこととしよう (→演 Ex.10.4):

系は, その状態が $\mathcal{E}$ にある限り, 操作座標を変えずにその環境と熱を可逆準静的に交換することができる²⁰¹.

²⁰⁰準静的であることがその経路を逆に辿ることを許してくれるとは限らないことに注意. しかし, 単純系が他の系と相互作用していないならば準静的であれば逆行可能である.

²⁰¹ただし, 物質の表現に化学組成座標 $\tilde{N}$ を使っていると, つまり一般の熱力学の教科書では, こ

この自然な仮定によって、任意の二つの平衡状態間に可逆準静的な過程が実現できることとなる (→B.4).

B.4 任意の二つの平衡状態は可逆準静的につなぐことができる

与えられた系の勝手な二つの平衡状態 P と Q を考える. Q と同じ操作座標を持ち A_P (→10.3) に乗っている点 Q^* をとる (つまり, Q^* は Q を通る E 軸と平行な直線と A_P の交点である → 図 B.1). 10.1 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^* への断熱準静的可逆過程が実現できる. ここでもしも $Q = Q^*$ ならこの断熱過程が求める過程であるが, 一般にはこの二つの状態は同じでない. その時は, 操作座標を保って系を可逆準静的に熱するか冷やすかすればよい (→B.3). したがって任意の二つの平衡状態を準静的可逆過程で結ぶことができる.

B.5 任意の連続曲線は準静的可逆過程として実現できる

与えられた系で その平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は弧状連結 (→5.7) なので, その二点 P と Q をつなぐ連続曲線が $\mathcal{E}$ の中にある.

この曲線を準静的可逆過程 (→A.6) として実現できるか?

熱力学空間はユークリッド空間とみなせる (→5.2) から, 同じ2点をつなぐ二つの連続曲線の間の距離を定義することができる²⁰². $\mathcal{E}$ 中で P と Q をつなぐ与えられた連続曲線にいくらか近く物理的に実現もできる断熱可逆準静的過程と E 軸に平行な線分の組み合わせで作れる経路を作ることができる.

よって, $\mathcal{E}$ 内の任意の二つの平衡状態を結ぶ連続経路は準静的可逆過程として実現できる.

B.6 単純系では任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する

注意 以下の証明に見るように, Planck の原理をほとんど生で使うので, 不可逆性と内部エネルギーの断熱的増加とは不可分にされている. この証明は単純系においては正しいが, 複合系ではそのままでは通用しないから, 実はまだ「任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する」ことの一般的証明にはなっていない.

Mayer-Joule の原理 (→7.13) のおかげで, 仕事を供給することで系に断熱操作で実質的に熱を加えることができる. しかし, Planck の原理 (→8.5) は断熱的に熱を除去することはできないことを意味している.

そこで状況が図 B.1 の左の場合は Q^* から Q に断熱不可逆的に行くことができ

れが一般には不可能であることに注意.

²⁰²いろんな方法があるが, 例えば, Frechét 距離が使える.

るので、 P から Q への断熱過程が実現できる。しかし、状況が図 B.1 の右の場合は Q^* から Q に断熱的には行けない。この場合は Q から Q^* には断熱的に行くことができるので、 Q から P への断熱過程が実現できる²⁰³。

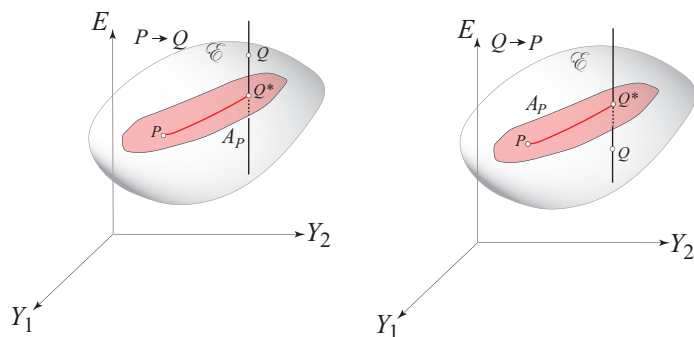


Figure B.1: 左: P から Q^* には断熱的に行ける。もしも Q^* が Q より小さな内部エネルギーを持っているならば Q^* から Q に垂直に (断熱不可逆的に) 行くことができる。右: もしも Q が Q^* より下にあると、断熱的に Q^* から Q に行くことはできない。しかし、断熱的に Q から Q^* には行ける。 P - Q^* は可逆なので Q から P へ断熱的に行ける。

よって、単純系においては、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。

B.7 複合系でも任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在する

ここで「ある複合系の任意の二つの平衡状態」 $(A, B, C, \dots)$, $(Z, Y, X, \dots)$ は内部の拘束条件、つまり、部分系間の壁 (境界条件) を不変に保って実現できる平衡状態を指すものとする。ここで A と Z , B と Y , $\dots$ は各単純系の過程前後の状態の対応だとする。主張は $(A, B, C, \dots) \rightarrow (Z, Y, X, \dots)$ (あるいはその逆過程 $(Z, Y, X, \dots) \rightarrow (A, B, C, \dots)$) は断熱的に実現できる。

重要な観察は、ある複合系を構成する単純系の上に相互作用が壁を介してあったとしても、それぞれを分離孤立させても平衡のままと言うことである ($\rightarrow$ 2.13)。そこで $A \rightarrow Z$, $B \rightarrow Y$ が、それぞれ断熱的に、あるいは、あわせて断熱的に (つまり、構成単純系の上のみでの熱の交換は許容して)、実現できれば、結果を元と同じ壁を介して複合系にまとめ上げれば複合系の平衡状態ができたことになる。

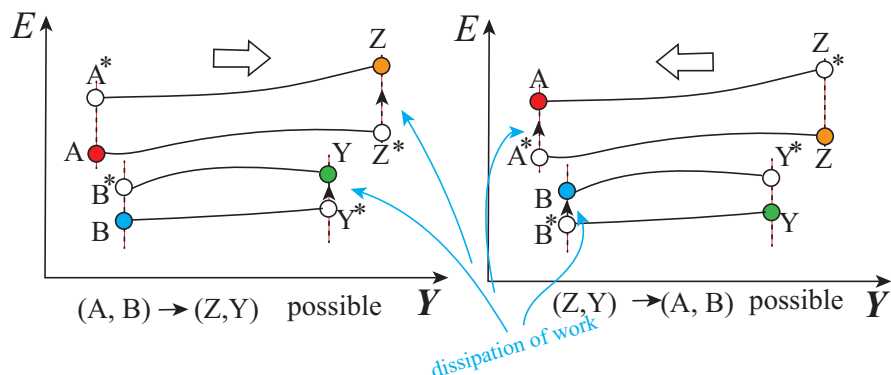
簡単のために、2つの単純系からなる複合系でまず考えよう: $(A, B) \rightarrow (Z, Y)$ (あるいはその逆過程 $(Z, Y) \rightarrow (A, B)$) は断熱的に実現できる。

単純系の状態 Z から断熱準静的可逆過程で到達できて A と同じ操作座標 $\mathbf{Y}$ を持

²⁰³何度も繰り返すが、 Q と Q^* の化学組成は通常同じではない。

つ状態を A^* と書くことにする (Fig. B.2 参照). 同様に, 単純系の状態 A から断熱準静的可逆過程で到達できて Z と同じ操作座標 Y を持つ状態を Z^* などと書くことにする.

No contradiction cases



Contradiction cases

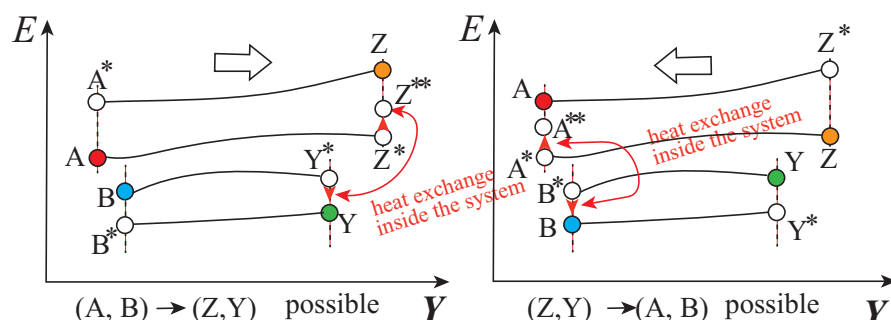


Figure B.2: 二つの単純系からなる複合系の平衡状態 (A, B) と (C, D) をつなぐ断熱過程の構成. 黒矢印は仕事の散逸を利用した加熱. 赤矢印は熱交換.

$A \rightarrow Z, B \rightarrow Y$ が, それぞれ単純系として, 断熱的に実現できる場合には全く問題なく断熱過程を作れる. 単純系の場合を合わせればいいだけだ. これが Fig. B.2 の no-contradiction の左の場合である. もしも, $A \rightarrow Z, B \rightarrow Y$ の両過程がそれぞれの下断熱面に転移するとき²⁰⁴(Fig. B.2 の no-contradiction の右の場合) は, 過程の前後を入れ替えればいい. これらの論法は事実上 B.6 と同じである.

問題はこの二つの方向が単純系として矛盾する場合である. これはどういう時に起こるか? 一方の単純系では上の断熱面への, そして他方の単純系では下の断熱面への転移が生じるときである (Fig. B.2 の contradiction の場合). この場合は熱を交

²⁰⁴次章でわかるように, とともにエントロピーを減らすとき

換して上から下の断熱面への移動 $Y \rightarrow Y^*$ と同時に $Z^* \rightarrow Z^{**}$ を実行する²⁰⁵。その後 $Z^{**} \rightarrow Z$ は通常の仕事の散逸を使う。

これでわかるように、いくつ単純系がある場合でも、単純系の状態 $\{R\}$ と対応する $\{R^*\}$ の間での全体としての熱交換を考え、外から熱を加えなくてはならない方向を実行して、足りない熱を仕事の散逸で補うことで全体として断熱的な転移が可能になる。

注意 「任意の二つの平衡状態の間には断熱過程が存在」することは基本的事実ではあるが、それが言明されていなければ熱力学の体系が出来上がらなくなる、と言うものではない。

²⁰⁵もしもこのとき Z^{**} が Z よりも上に出たら、逆の過程 (大きな白抜き矢印の方向を逆にした過程) で $A^* \rightarrow A$ と同時に $B^* \rightarrow B^{**}$ (B より下にある状態) が可能なはずである。詳細は演 [Ex.10.7](#)。

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

ある単純系の平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ は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 ($\rightarrow$ 10.9). その一枚一枚 (葉層) は一対一滑らかに (つまり, 微分同相に) 実数のある区間 (系の内部エネルギー E の値) と対応し ($\rightarrow$ 10.6, 10.8), また $\mathbf{Y}$ について強微分可能である ($\rightarrow$ 10.5).

そこで, $\mathcal{E}$ のこの幾何学的構造 (葉層構造) をうまく捉えるエントロピー (*entropy*) と呼ばれる微分可能関数 S を次のように定義していい: 各葉層の上では S は一定値を取りエネルギー軸に沿っては狭義単調増加である: つまり, 各操作座標値 $\mathbf{Y}$ において, $E < E' \Rightarrow S(E, \mathbf{Y}) < S(E', \mathbf{Y})$. ただし, $(E, \mathbf{Y})$ も $(E', \mathbf{Y})$ も $\mathcal{E}$ に属するとする. 各葉層がエネルギーにも操作座標にも滑らかに依存しているから, 結局 S は $(E, \mathbf{Y})$ の滑らかな関数として定義できる (直感的に明らかだろうが, 詳しくは 11.4).

われわれの基本的態度は, 平衡状態の全体が上下関係が一定した葉層に分割されているという「幾何学」が自然現象の本質であり, エントロピー S はその表現手段「に過ぎない」というものである.

11.2 準静的断熱超曲面はエネルギー軸に沿って熱の出入りで乗り換えられる
10.7, 10.8 では断熱可逆超曲面を $(E(\mathbf{Y}; E_0), \mathbf{Y})$ と表示した. E_0 と S には一対一滑らかな対応がある. そこで, S の値で E_0 を指定すれば, S の値で断熱可逆超曲面が一義的に指定される. E_0 が S の滑らかな狭義単調増加関数で指定されるとして,

$$E = E(\mathbf{Y}, S) \quad (11.1)$$

と表現しよう.

定義によって, 操作座標をとめて内部エネルギーを増加させることができれば S は増加する. これはつまり, 系に熱 Q を準静的可逆的に加えればエントロピー S は増加するということだ ($\rightarrow$ B.3)²⁰⁶.

11.3 $\delta S = O[\delta Q]$, S は示量量

S は E の滑らかな狭義単調増加関数であるとしたから, 微少量 (無限小) の熱 $\delta Q > 0$

²⁰⁶ そういうことが実際に可能であることは ($\rightarrow$ 14.10) で見るが, 一般的には B.3 で要請されている.

を系に加えると $dS = O[\delta Q]$ でしかも $\delta S > 0$ でなくてはならない²⁰⁷。さらに、 dQ が E を変化させうるということはそれが示量的な変化だということなので、 S は示量的な量でなくてはならない。

11.4 $S(E, \mathbf{Y})$ 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 (つまりある断熱可逆超曲面) が $E = \varepsilon(\mathbf{Y})$ と表現されるとしよう。ここでこの葉層の中で操作座標を $\mathbf{Y}$ から $\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}$ へと変化すると、状態座標は $(\varepsilon(\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}), \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y})$ に変化する。この葉層の中で S は一定だから

$$S(\varepsilon(\mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}), \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) = S(\varepsilon(\mathbf{Y}), \mathbf{Y}) \quad (11.2)$$

であるが、 S の E による偏微分可能性と葉層 $E = \varepsilon(\mathbf{Y})$ の強微分可能性から上の式は

$$S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) + \left[\frac{\partial}{\partial E} S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) \frac{d\varepsilon(\mathbf{Y})}{d\mathbf{Y}} \right] \cdot \delta\mathbf{Y} + o[\delta\mathbf{Y}] = S(E, \mathbf{Y}), \quad (11.3)$$

つまり²⁰⁸,

$$S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) - S(E, \mathbf{Y}) = \left[-\frac{\partial}{\partial E} S(E, \mathbf{Y} + \delta\mathbf{Y}) \frac{d\varepsilon(\mathbf{Y})}{d\mathbf{Y}} \right] \cdot \delta\mathbf{Y} + o[\delta\mathbf{Y}]. \quad (11.4)$$

ここで各 $\mathbf{Y}$ で S は E に関して微分可能なので (→11.3) 右辺に出ている微係数は有界である。したがって、 $S(E, \mathbf{Y})$ は $\mathbf{Y}$ に関して偏微分可能 (実際には、強微分可能) であることがわかった。

よって、 S は熱力学座標 $E, \mathbf{Y}$ に関して偏微分可能である。

11.5 複合系のエントロピー

エントロピーは示量量なので、複合系のエントロピーはその構成単純系のエントロピーの和に等しいと定義すればよい。より詳しく単純系の場合となるべく並行になるように説明すると次のようになる。

複合系の熱力学空間は先に説明したように (→10.10) 各独立透熱系の熱力学空間の直積に分割されている。したがって、複合系の断熱準静的可逆超曲面は各独立透熱系の葉層の直積からなり、そのエントロピーの総和が複合系のエントロピーにほかならない。

²⁰⁷ $E(\mathbf{Y}_0, S + \delta S) - E(\mathbf{Y}_0, S) (= \delta Q)$ と $E(\mathbf{Y}, S + \delta S) - E(\mathbf{Y}, S)$ の関係はいかなる $\mathbf{Y}$ (もちろん状態が $\mathcal{E}$ にあるとして) についても微分同相なので、いかなる $\mathbf{Y}$ についても $dS = O[\delta Q]$ である。

²⁰⁸ ここで E はいかなる値でも実現する値なら構わず一様に上の等式が成り立つ。

断熱複合系では外から一般仕事を加える以外に内部の壁を変更することでも系を変化させられる。この変化が可逆ならば²⁰⁹，始点と終点を断熱準静的可逆過程で結べるからそのような過程は複合系の一枚の断熱可逆超曲面内にとどまり続ける。

11.6 熱接触によるエントロピーの変化

二つのそれぞれ別々に平衡にある (単純) 系 I, II を，全体としては断熱して熱接触させてできた複合系の間で熱としてエネルギーが δQ だけ交換されたとすると，複合系のエントロピーはもとの二つの系のエントロピー S_I と S_{II} を合わせたものと比較してどうなるかを考えよう。

系 I や II でのエントロピー S の変化は $\delta S = O[\delta Q]$ ($\rightarrow$ 11.3) なので適当な状態関数 θ_I および θ_{II} を使って $\delta Q_I = \theta_I \delta S_I$, $\delta Q_{II} = \theta_{II} \delta S_{II}$ と書くことができる。

II が熱の形でエネルギー $\delta Q > 0$ を得て，I が同じ量のエネルギーを失う場合，複合系のエントロピーは二つの系のエントロピー S_I と S_{II} を合わせたものなので

$$\delta S = \delta Q \left(\frac{1}{\theta_{II}} - \frac{1}{\theta_I} \right) \quad (11.5)$$

になる。はじめ，II がより冷たい系，I がより熱い系とされているが，より冷たい系がより大きな θ を持つのかそうでないのか，まだわれわれは知らないことに注意。まずこれを判定しなくてはならない。

Thomson の原理 8.6 とメタ原理 8.4 から，二つの熱源があれば仕事 $\delta W (> 0)$ ²¹⁰ を生成してしかも他に何の痕跡も残さない系 X があってよい (エンジンである)。このとき，より熱い系 I とより冷たい系 II があり，熱 δQ は Clausius の原理に反しないために I から出て冷たい系に流れていくこととなる。エネルギーの保存 (いわゆる第一法則) によって，冷たい系 II に流れていく熱は $\delta Q - \delta W$ (Clausius の原理に反しないためにこれは > 0) である。すべての過程は準静的かつ可逆であるとする，複合系 I + II はそのある (複合系としての $\rightarrow$ 10.10) 断熱可逆超曲面内にとどまる ($\rightarrow$ 11.5)。よって複合系のエントロピーは変化しないから

$$\frac{\delta Q}{\theta_I} = \frac{\delta Q - \delta W}{\theta_{II}} \Rightarrow \delta Q \left(\frac{1}{\theta_{II}} - \frac{1}{\theta_I} \right) = \frac{\delta W}{\theta_{II}} > 0. \quad (11.6)$$

²⁰⁹ 複合系を独立透熱系 ($\rightarrow$ 10.10) に分けて考えるとき，一つ一つの独立透熱系内での壁の変更が可逆準静的なら一般仕事のやりとりだけが生じるからそれぞれの透熱系はそれ自身のある断熱準静的可逆超曲面から出ることはいない。問題はいくつかの独立透熱系の間の壁の変更であるが，それが断熱性を毀損しない限りは可逆である限り一般仕事のやりとりだけによるから，この場合もそれぞれの透熱系はそれ自身のある断熱準静的可逆超曲面から出ることはいない。断熱壁を透熱壁に変えると Clausius の原理から考えて変化が生じる限り可逆変化ではないので考えなくていい。

²¹⁰ この符号の約束はわれわれから見ているので標準的約束とは異なることに注意。

したがって $\theta_{\text{II}} < \theta_{\text{I}}$. つまり, 熱を供給する系 (熱い系) はより大きな θ を持つ.

これから, (11.5) は正, つまり, 熱接触によってエントロピーは増加する.

11.7 温度とは何か: 絶対温度とエントロピー

熱平衡のときだけ一致し, より熱い系 ($\rightarrow$ 7.11) がより大きな値 ($\rightarrow$ 8.3) になる示強的な状態量を一般に (経験) 温度 *empirical temperature* という.

したがって, 11.6 の θ は経験温度である. この経験温度は熱力学的に自然なので, これを絶対温度 *absolute temperature* と定義し, 今後は T と書く.

dQ で可逆的に系に流入する熱量を表現する 1-形式とすると (dQ は一体で一つの記号であって熱の微分形式とでも呼ぶべきもので Q の微分ではない)

$$dS = \frac{1}{T} dQ \quad (11.7)$$

で与えられる dS は状態関数の変化であるから完全微分 ($\rightarrow$ 9.8) 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.

操作座標 $\mathbf{Y}$ 一定の準静的可逆変化において dQ を加えることは内部エネルギーを変化させることだから

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} = T \quad (11.8)$$

と書くことができる. そこで, この偏微分で絶対温度 *absolute temperature* を定義してもよい.

ここまで S の単位を明示していないので, 温度 T の単位も決まってない. 後に見るように, 1 モルの理想気体の状態方程式を $PV \propto T$ の形にすると, この式の中の T と (11.8) の中の T は比例する ($\rightarrow$ 15.4). $R = PV/T$ の値と単位を約束することで T および S の単位が決められている ($\rightarrow$ 11.13).

11.8 熱接触によるエントロピーの変化: 絶対温度を使って

以下の内容は 11.6 を, 絶対温度を使って繰り返したものである. それぞれ平衡状態にある二つの (単純) 系 1 と 2 を熱接触して複合系とし, 全体を断熱条件下におく.

はじめ, それぞれの系の温度は $T_1 > T_2$ を満たすものとしよう. Clausius の原理 8.3 によれば熱としてエネルギーが 1 から 2 へと不可逆的に流れることとなる. そこで, 1 と 2 の間の壁を微量のエネルギー δE (> 0) が 1 から 2 に移動する間だけ透熱的にして, 何が起こるかを調べよう. 11.7 によれば, 平衡に達した後では, 系 1 では $\delta E/T_1$ だけエントロピーが減り, 系 2 では $\delta E/T_2$ だけエントロピーが増える²¹¹.

²¹¹ くりかえしになるが, 途中経過の話をしているのではない. 最終結果がどうなっているかを考え

つまり、全体として断熱条件下で複合系のエントロピーは不可逆的熱移動によって増加する:

$$\delta S = \delta E \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0, \quad (11.9)$$

「断熱条件下の熱接触でエントロピーを減らすことはできない」。これはエントロピーを使った Clausius の原理 (→8.3) の言い換えである。

11.9 Gibbs の関係式

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、いわゆる‘熱力学の第一法則’(→7.13) は

$$dE = dQ + \sum_i y_i dY_i \quad (11.10)$$

と書けるが、これとエントロピーと熱の可逆変化での関係 $dQ = TdS$ (→11.7) を合わせると

$$dE = TdS + \sum_i y_i dY_i = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j dN_j \quad (11.11)$$

となる。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。そこでこの関係を Gibbs の関係式 Gibbs' relation という。

Gibbs までの熱力学は第二法則を定式化することに主力を注いできたが、Gibbs はその結果得られたエントロピーを使って熱力学を再定式化し実用的にも有用な体系に整備した。その出発点が Gibbs がはじめて書き下したこの関係式なのである。各項は [示強量] $\times$ 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。もちろんこれは熱力学が基礎におく巨視物理・化学からの遺伝である。

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:

$$dS = \frac{1}{T}dE - \sum_i \frac{y_i}{T}dY_i. \quad (11.12)$$

11.10 Gibbs の関係と化学反応

4.10 で注意したように Gibbs の関係式に出てくる $d\mathbf{Y}$ に含まれている $d\mathbf{N}$ は実験しているのだ。

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。系中の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 (→4.6) を使って

$$d\tilde{\mathbf{N}} \equiv R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N} + d\mathbf{N}) - R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N}) \quad (11.13)$$

と書ける²¹²。

11.11 化学反応がある場合の偏微分

Gibbs の関係 (11.11) は

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \quad (11.14)$$

を与える。

次のような表式も成立する:

$$x_i = \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{S, X_i^c, \mathbf{N}}. \quad (11.15)$$

以上の偏微分の式で従来の教科書では $\mathbf{N}$ が常に $\tilde{\mathbf{N}}$ と書かれている。しかし、 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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くてはならないから、それらの表式に数学的意味はない。

いくつかの物質座標を変えながら S や $\mathbf{X}$ を固定しておけるので

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, \mathbf{X}, N_i^c} \quad (11.16)$$

には意味がある。

11.12 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、

²¹²いうまでもなく、 $d\mathbf{N}$ を加える前に系は平衡にある: $R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N}) = \tilde{\mathbf{N}} = R_{E,\mathbf{X}}(\mathbf{N}^*)$ 。ここで、 $\mathbf{N}^*$ は R の変数として化学組成座標の値 $\tilde{\mathbf{N}}$ と数値的に一致する物質座標を選ぶということを意味している。つまり、 $\mathbf{N}^* = \tilde{\mathbf{N}}$ ということの意味する。

ある特定の系の基本式を熱力学が与えることはできない。それは経験則であるか、あるいは何か別の議論によって熱力学の外から与えられる²¹³。

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、これは基本式ではない。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 (→11.13)。

11.13 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

$$PV = NRT \quad (11.17)$$

と書かれる。ここで R は気体定数である²¹⁴。これはすべての状態方程式同様、熱力学の結果ではなく、経験則あるいは何か別の議論による結果である。

理想気体を熱力学的に完全に記述しようとするれば、その熱力学空間を設定し、熱力学座標の関数としてエントロピーを与えるか、内部エネルギー E をエントロピーと仕事座標の関数として与える必要がある。普通の気体の熱力学座標は、(物質の量 N は変えないとして) 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かななくてはならない。その一つはいわゆる状態方程式 (11.17) である。もう一つは E と何かある変数の関係 (熱的状态方程式 *thermal equation of state* と言われる) である。理想気体では「 E は温度のみの関数である」という「事実」をこのために使う。

仕事をしないようにして気体を加熱すれば加えた熱がすべて内部エネルギーに変わるから、一定体積 (つまり、仕事座標一定) で加熱するとき、ある定数 C_V (後で、モル定積熱容量と呼ばれる →14.6) を使って

$$E = NC_V T \quad (11.18)$$

と書けるとする (経験事実²¹⁵)。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、(11.18) と Gibbs の関係 (11.12) $dS = (1/T)dE + (P/T)dV$ は

$$dS = \frac{NC_V}{E} dE + \frac{NR}{V} dV \quad (11.19)$$

²¹³例えば化学工業に熱力学を応用するとき、詳細な実測データを使う。機械工学で水蒸気を使う熱機関を設計するには実験的にしか得られない蒸気動力サイクルの状態図を使うが、それは経験データの集大成であるいわゆる蒸気表 (例えばこれ) を元に構成するのである。

²¹⁴ $R = 8.3144598 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$.

²¹⁵少なくとも希薄気体では近似的な経験事実。

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 (→9.8) 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 (長さを持った) 曲線に沿った過程を使おうと結果は同じである (→9.12)．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 (11.19) を線積分しよう (図 11.1)．1 モルの理想気体の基本式は

$$S = S_0 + \int_{E_0}^E \frac{C_V}{E} dE + \int_{V_0}^V \frac{R}{V} dV = S_0 + C_V \log \frac{E}{E_0} + R \log \frac{V}{V_0} \quad (11.20)$$

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：

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{R}{V}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{C_V}{E}. \quad (11.21)$$

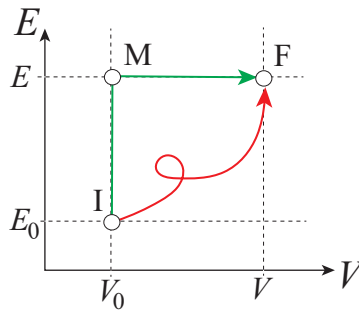


Figure 11.1:

図 11.1 緑は (11.20) の積分路．始状態 I と終状態 F を熱力学空間内で結ぶ (長さを持った →9.12) 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．

11.14 熱力学入門書では何が問題か

普通の熱力学入門を読んだ人たちへにまとめてあるように多くの入門書が次の三つの要素を使って熱力学を組み上げる：

(1) Clausius の等式

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (11.22)$$

がすべての閉経路で成り立つので完全形式 $dS = dQ/T$ が存在する。

(2) 熱 Q は、 $Q = E - (W + Z)$ で定義される (多少進んだ本では、多くの本では $Q = E - W$)。

(3) 絶対温度 T は Carnot サイクルの効率に基づいて $Q/Q' = T/T'$ で定義する。

この中で最も問題がないのは (1) である。(11.22) は後で 14.5 に出てくるが、A.13 にあるように、そもそも Clausius が「当量」の考察から導いた等式である。平衡状態の総体 $\mathcal{E}$ が弧状連結 (→5.7) であることを示せば、(11.22) は状態量 S の存在の必要十分条件である²¹⁶。 $\mathcal{E}$ が弧状連結であることを言うのは加法的変数しか扱わないわれわれのような場合はすでに見た通り (→5.9) 容易である。ただし、Clausius 自身が (11.22) をエントロピーに直結しなかった (→A.14) 理由は、この式を「当量」についての一般的な関係の特別な場合と考え熱についての基本的な関係だと割り切れなかったからだ。

熱の定義をどうするかという問題 (2) は避けて通れないが、 $Q = E - (W + Z)$ などの意味することは、機械的仕事と化学的エネルギーの寄与を全エネルギー (変化) から差し引いた残りが熱の寄与であるという本質的に正しい考えの表明である。問題はそこにあるのではなく、 W と Z の関係は経験則であるということをあまり認識していない点にある。本書では電気化学抜きでこの関係を云々するのは極めて困難だと考えている。いずれにせよ経験則としてなんらかの法則あるいは原理として W と Z の関係は明記されなくてはならない。もちろん、より初等的な $Q = E - W$ で化学熱力学まで展開しようとする多くの本は論外である。

致命的な問題は温度が関係する (3) である。Carnot の可逆エンジンの効率が 2 熱源の経験温度のみで決まることを示した後で、特に $Q/Q' = T/T'$ になるように絶対温度を導入できるという考えは正しい。Carnot や Clapeyron が示した通りである (→15.3)。問題は経験温度とは何か、いかに熱力学なしで導入できるのか、ということにある。多少進んだ本ではいわゆる (旧来の) ‘第ゼロ法則’ を使って温度概念が導入できることを主張する。すでに指摘されているように (→2.9 の脚注)、この ‘第ゼロ法則’ を熱力学の諸原理や諸概念をまったく前提にしないで記述理解することは難しいが、それはさておいて、通常の記述が理解可能としても、温度が満足に定義できないこと (反例が作れる) などから (→演 Ex.2.1 以下)、(3) は何かある温度を勝手に仮定しないと意味をなさない。しかし、経験概念として温度というものは胡散臭いものであることはすでに指摘した (→3.5 の脚注、‘経験温度’ は本当に経験的か)。

²¹⁶ 単連結性もない。単連結性があるのは Maxwell の関係から 1-形式の完全性を結論したいときだけである。

熱力学抜きで温度を議論することは、近代熱学 (→[A.2](#)) のレベルを超えたければ避けなくてはならない。

Clausius が (1) のところで長い間つまづいていたのは拡散など物が関係する場合のエントロピー変化がよく腑分けできなかったからである (→[A.14](#)) が、振り返って考えると、Clausius は「化学」が絡む (→[A.15](#)) 本質的な問題に危惧を感じていたのだと思われる。Helmholtz 流に (→[A.17](#)) 化学も古典力学に過ぎないと経験ぬきで割り切って (2) を受け入れるのは熱力学はない。

12 エントロピー増大の原理

12.1 エントロピー増大の原理: まえおき

単純系においては、不可逆過程と内部エネルギーが断熱系で増加することとが、Planckの原理の表現に見るように、不可分であるので、断熱不可逆過程でエントロピーが一般的に増加することがわかる。複合系一般についても断熱条件下で外から操作座標を変更したときに何が起こるかは単純系の場合と同じである。

断熱単純系では生じないが断熱複合系で生じうる過程は、外部から何も操作座標をいじらずに、内部の拘束条件を変更したときに生じうる過程である。熱力学は平衡状態と別の平衡状態の関係を扱えるだけなので、不可逆的变化が出発する初期の平衡状態を複合系についても(多少今までの繰り返しもあるが)きちんと規定しておくなくてはならない。これが12.2, 12.3である。

12.2 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を見た。このような各種の壁—それぞれは示量量のあるセット($\emptyset$ かもしれない)を交換することを許す—を介して単純系を組み合わせることでいろいろな複合系を作ることができる。この複合系を散逸の生じない一定環境に十分長く放置することでいろいろな一様でない平衡状態を作ることができる。

熱力学ではこうやってできる平衡状態しか扱わない。目に見えないくらい小さくてもミクロの立場では実際には熱力学が成立するくらいに巨大だと考えられるので、巨視物理(→1.4)にとってはこれで十分詳細な状態の指定が可能である。

12.3 拘束条件付きの平衡状態

ここで12.2で作った複合系の壁を全部取り払ってしまえば、例えば、特に、この複合系を構成しているすべての単純系が同じ物質でできているならば、単純系のある平衡状態にゆくゆくは落ち着くだろう。

この複合系は壁を取り払う前にも平衡状態にはあったが²¹⁷、最後に落ち着いた平衡状態に行かないように「(壁で)拘束された」平衡状態にあると考えるべきなので、これを拘束された平衡状態 *constrained equilibrium state* と呼ぼう。すべての壁を一

²¹⁷これは平衡状態の定義2.8による。

度に除かなくてもいいから与えられた(複合)系にはいろいろさまざまな拘束された平衡状態が可能である。

拘束条件を減らしていくこと、あるいは系の自発的变化に対する制限を減らしていくことを「拘束を弱める」と表現する。どんどん拘束を弱めていけばついには(特に、物質的に系が一様なとき)最終的な単純系に至る。

熱力学では、くりかえしになるが(→2.1), 拘束条件を課す装置そのもの(多くの場合、壁そのもの)の熱力学的寄与は無視できる。「壁」というものは(数学的な)境界条件そのものと同一視できる(→演 Ex.12.1)。

12.4 エントロピーが確実に増大する過程

(i) 単純系については断熱過程でエントロピーが減ることはないことをすでに知っている。これはエントロピーの定義と Planck の原理から直ちにわかる(→B.6)。

また、11.8 にまとめであるように、

(ii) 二つの系を熱接触させて全体として断熱条件下におけば合わせた系のエントロピーは減ることはない。

大雑把に言えば、第二法則の別々の側面、Planck の原理(断熱的にエントロピーは減らせない)と Clausius の原理(熱接触はエントロピーを増やす)によりエントロピーが減ることはないのだ。

12.5 複合系の断熱過程でエントロピーが減少することはない

「どんな断熱過程でも」これを示すにはまず「どんな断熱過程でも」とはどういうことか規定しなくてはならない。「実験者が実行するいかなる断熱操作でも」とも「いかなる到達可能な最終状態でも」とも解釈できるが、熱力学では状態が重要なので、いかなる到達可能な最終状態でもエントロピーが減少しないことを示そう。

操作座標 $\mathbf{Y}$ は $(E, \mathbf{Y}) \in \mathcal{E}$ であるかぎり可逆準静的に自由に変化させることができる。ここで内部エネルギー E は非減少でなくてはならないが、Planck の原理から見て、到達する状態は $\mathbf{Y}$ が与えられた条件下で E は最小で、実現可能な内部エネルギーはこれより大きい。 $\mathbf{Y}$ を止めて E を増加させることは仕事の散逸で可能である。これで全体としてエントロピーは増加する(減少することはない)。

いかなる到達可能な最終状態 $(E, \mathbf{Y})$ でもエントロピーが初期の状態より減少することがないことを示すために、まず複合系の内実はさておき、総和として $(E, \mathbf{Y})$ を実現できることが上のパラグラフの説明からわかる。この状態のエントロピーは初期エントロピーより小さくはなれない。

実際の最終状態では複合系の各部分系の状態を指定された状態にしておかなくてはならない。そのためには、断熱された複合系は互いに断熱された独立透熱部分系に分割でき、それぞれに Planck の原理が成立することを使う (→10.10)。そこで、この複合系に一般仕事を加える際にそれぞれの独立系に一般仕事を加えることにし、その後で独立部分系相互に一般仕事をしあうこととする。つまり、複合系のエネルギーと操作座標の総和をここで最終的な状態と同じになるようにする。これはいつでも可能である²¹⁸。このとき 12.4(i) 各部分系のエントロピーが減少することはない。

残る操作は内部の拘束条件を変更することである。透熱壁を断熱壁に変えたり、許された示量変数の交換を制限することでエントロピーが変化することはないことに注意。そこで、ある壁を交換を許されなかった示量変数や熱の交換を許す壁に取り替える操作でエントロピーが増加 (非減少) することを示せばいい。ここでは簡単のために二つの単純系からなる複合系で拘束を撤廃する場合を考えよう。

二つの単純系が、それぞれ平衡状態 $(E_1, \mathbf{Y}_1)$, $(E_2, \mathbf{Y}_2)$ にあるとする。この二つの系を全体としては孤立条件下において、何らの特別な条件なしに (つまり両系の境界にはなんの制限もなしに²¹⁹いくつかの示量変数の交換が許されるとして) 合体させて放置すると²²⁰それぞれは $(E_1 + \Delta E, \mathbf{Y}_1 + \Delta \mathbf{Y})$, $(E_2 - \Delta E, \mathbf{Y}_2 - \Delta \mathbf{Y})$ のように変化するだろう。もちろん、この二つの系は互いに平衡関係にあり、それぞれも別々に平衡状態にある (→2.13)。さらにそれぞれは確定したエントロピーを持ち、その和は合体して到達する状態のエントロピー S_{1+2} に等しい。

まず、両系の間の壁は断熱であるが操作座標の任意の交換を許すとして、合わせた系を放置する。到達する平衡状態は、両単純系が互いに断熱的に仕事をしあって到達するのだから、12.4(i) に見たように、どちらもエントロピー非減少である。

次に、両系の間の壁を透熱的だがいかなる一般仕事の交換も許さない透熱壁とする。こうして両系を放置すれば熱の交換が起こって新たな平衡状態に到達するだろう。12.4(ii) にまとめたように、この状態も初めの状態よりエントロピーが減少していることはない。

以上2種類の操作を交互に繰り返せば合わせた系のエントロピーは単調増大する。それは有限値に収束するか、無限に発散するか (∞ に確定) のどちらかであるが、エントロピーの構成から分かる通り、有限のエネルギーの系に後者は不可能である²²¹か

²¹⁸ 各独立透熱系内部での仕事座標の配分は可逆に変更できるのでさらに議論しない。

²¹⁹ 以下の説明を見ればわかる通り、制限があっても話は変わらない。

²²⁰ 二つの平衡系を合体させたとき示量変数が自動的に加法的になる保証はないが、断熱条件下で、合体した系から正味の一般仕事なしに加法性が成り立った結果を構成できるので、実質的に加法性が成り立つとしてよい。5.10 を見よ。

²²¹ E のある区間と対応する S の区間の関係は微分同相だった (→10.7)。

ら収束値は有限であり、これは S_{1+2} と一致する²²²。

拘束条件を段階的に撤廃していく各段でエントロピーが減少することがなかったから、 $S_{1+2} \geq S_1 + S_2$ である。

この議論を二つより多くの単純系から構成された一般的な複合系に適用するのは容易である。

12.6 エントロピー増大の原理

12.5 を言い換えると、 $B \in \mathcal{E}$ は $A \in \mathcal{E}$ から断熱到達可能 *adiabatically accessible* であるということを $A \prec B$ と書くことにすると次の関係が成立している (→ 演 Ex.10.2)。

$$A \prec B \Rightarrow S(A) \leq S(B). \quad (12.1)$$

これをエントロピー増大の原理 *principle of increasing entropy* という²²³。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。

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、変化する過程の途中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。

12.7 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、断熱系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、12.6 のゆえに、それがさらに増える過程が自発的に生じても反する原理はない。したがって、そのとき系は平衡にない。よって、「エントロピー最大」と「平衡」とは同値だ。これをエントロピー最大の原理 *maximum entropy principle* あるいはエントロピー最大化原理 *entropy maximizing principle* と呼ぶ (→ 演 Ex.12.3)。

12.8 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

²²² この結論は直観的には容易に受け入れられるだろうが、本当には証明が要る (Ex.12.4)。

²²³ 《 $\Delta S > 0$ は示されているか?》ここまですべて証明されていることは $\Delta S \neq 0$ であることに注意。つまり、もしも $\Delta S < 0$ であれば第二法則に抵触するということだけだ。 $\Delta S > 0$ であることは示されていないので、ここに書いた話だけで「増大」というのは、論理的には、言い過ぎである。しかし、熱力学の枠内で $\Delta S \neq 0$ の成り立つ条件下で $\Delta S > 0$ を示す系が存在するので、「増大原理」という呼び方が許容されるのだ。

純力学的な第二法則の証明 (例えば、Jarzynski の等式による) と称するものとは事情が根本的に異なる。

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超曲面に一致するエントロピー一定で定義される Y について強微分可能な超曲面による単純な葉層構造を持つ (→11.1, 11.5)。
- (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偏微分可能な狭義単調増大関数であり (→11.2), 系に熱 dQ を可逆準静的に加えるとエントロピーは $dS = dQ/T$ だけ変化する (→11.7)。
- (3) (1) と (2) から S は熱力学座標についての偏微分可能な示量的な状態関数であることがわかる²²⁴。
- (4) 断熱過程でエントロピーが減少することは絶対にない (→12.7)。

12.9 エントロピー最大は必ずしも極大を意味しない

平衡状態にあるからと言ってエントロピーが極大値をとりそれゆえに最大値になっているとは限らない。連続関数の最大値は、それが定義域内で実現しているならば極大値であるが、最大値は定義域の境界上で実現しているかもしれないからである (例えば 16.7 にある例を見よ²²⁵)。

12.10 熱力学的変分

ある系の熱力学的状態の変分 (あるいは摂動を加えること) は熱力学空間 (より正確には平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ 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²²⁶。

断熱条件下で平衡状態にある系にかつてな摂動を加えるとどうなるか? 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多くの場合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する (→2.9)。この状態について熱力学ではっきりと言えることは (断熱条件の下でならば) 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くらいだ (→12.6)。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と実際の操作から知ることは通常不可能である。

そこで、熱力学で取り扱える摂動を考えることにしよう。そのような摂動は熱力学的変分 thermodynamic perturbation によって課される。

²²⁴ ここまでではエントロピーの強微分性は言えてない。それは 13.7 で示される。

²²⁵ これからわかるように、平衡状態の総体 $\mathcal{E}$ は開集合とは限らないのである。もし開集合なら、最大値が実現するなら、それは極大としてしか実現しない。

²²⁶ $\mathcal{E}$ の点はすべて平衡状態だから、このような「変分」の結果できる状態はまた (単純系の) 平衡状態であって自発的に他の状態に変化することはない。もしも変分が熱力学空間の外に状態を変位させる場合は、平衡熱力学で論じることとはできないから、そういう変分は平衡熱力学では考えられない。

熱力学的変分を定義するにはまず系の巨視的断片²²⁷への分割²²⁸ $\mathcal{P}$ を選ばなくてはならない。これら巨視的断片の熱力学座標は分割片すべてについて和をとると元の系の熱力学座標と一致するように配分する²²⁹。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)は尊重するものとする(図 12.1 の黄色の曲線で例示): ここで拘束条件を尊重するとは、その境界条件が禁止している操作座標の再配分を境界を横切ってしない、ということだ。

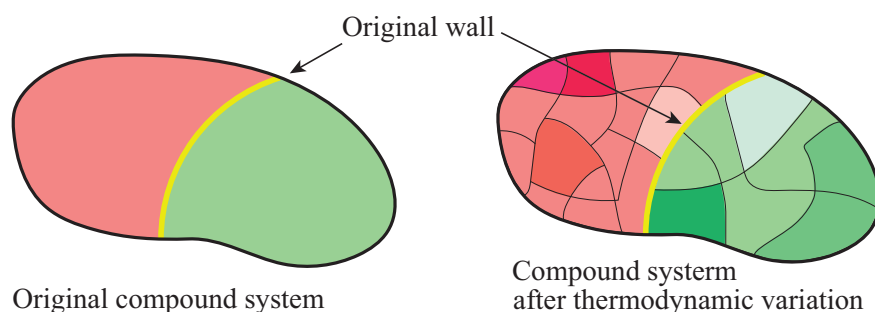


Figure 12.1: 特に注意しない限り、元の系に存在した (黄色の曲線で例示されている) 壁 (境界条件) は維持するものとする。

熱力学座標の示量的な関数 $J(E, \mathbf{Y})$ の与えられた熱力学的変分に対応した変化分 δJ は次のように計算される:

$$\delta J(E, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(E_i, \mathbf{Y}_i) - J(E, \mathbf{Y}). \quad (12.2)$$

ここで分割²³⁰ $\mathcal{P} = \{i\}$ について断片 i への示量量の分配は $E = \sum_{i \in \mathcal{P}} E_i$ および $\mathbf{Y} = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}_i$ を満たすようなものとする。つまり、ある熱力学的変分 *thermodynamic perturbation* は系の特定の空間的分割 $\mathcal{P}$ とその各断片への熱力学座標の総和を変えない分配 ($\{E_i\}$ および $\{\mathbf{Y}_i\}$) で規定される。

δ のついた量はしばしば仮想的変位と呼ばれる。この意味は変分の実際の実現可能性にそれほど注意を払わない、ということである。ここで δ という記号に小さな変分という意味はない。そうは言っても、各断片の熱力学密度 ($\rightarrow$ 5.5) が大きく変化

²²⁷先にも述べたが、「巨視的」はわれわれの感覚では十分小さくてよいことに注意。

²²⁸もちろん、可測分割である。今後これをいちいち書かない。

²²⁹前にも宣言しているように、加法的でない系は考えない。

²³⁰もちろん可測分割しか考えない。

しないような熱力学変分 δ は小さいと言っていい。

注意. いうまでもないと思うが，上で定義した δJ 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して計算するのである。

12.11 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せば，拘束条件を尊重する限り，12.5 で見たように，いつも

$$\delta S \leq 0 \quad (12.3)$$

が成立する²³¹。従来 (12.3) は平衡状態の (熱力学的) 安定条件 *stability criterion* と呼ばれてきたが，これは平衡状態の普遍的な性質である。

複合系の場合に，熱力学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，もとあった拘束条件を尊重しない再配分 ($\rightarrow$ 12.10) も許されるので， δS の符号は確定しない。もちろん，拘束撤廃も事実上可能で，その時はエントロピーの増大の原理が

$$\delta S \geq 0 \quad (12.4)$$

を意味しうるので，元の平衡系は，内的拘束の変化まで許容すると，本当には安定ではなかった，ということとなる。この見地からは (12.3) を安定条件と呼ぶのは許容できる。

²³¹第 13 章で見るように，これはエントロピーの凹関数性 13.5 が意味する Jensen の不等式 13.3 そのものに過ぎない。

13 凸性

13.1 凸解析と熱力学

今まで見てきたように熱力学空間は内部エネルギー E と操作座標 (仕事座標と物質座標) $\mathbf{Y} = \{Y_i\}$ (→4.12) によって張られた Euclid 空間であり (→5.2), 凸集合 $\mathcal{E}$ (→5.9) の中ではエントロピー S が一定の断熱可逆超曲面よりなる葉層に分割されている (→10.5). $\mathcal{E}$ 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. つまり, エントロピーは内部エネルギーと操作座標の状態関数になる: $S = S(E, \mathbf{Y})$ (これが基本式 11.12 である). あるいは操作座標とエントロピー S を決めると, これによって E が一意に決まるから (→10.9), 内部エネルギーはエントロピーと操作座標を独立変数とする状態関数 $E = E(S, \mathbf{Y})$ として与えられる.

このように考えた E や S (正確には $-S$) には凸関数である²³²という著しい特徴があり, これが熱力学の論理構造に強い制約を課し, 使いやすものにもしている (→13.4). 例えば, 凸関数は強微分可能なら必ず連続強微分可能であり, これから絶対温度 T や化学ポテンシャルが連続な状態関数であることが自動的に言える²³³.

凸関数を扱う数学の分野を凸解析 *convex analysis* という²³⁴. 凸解析の初等的な知識を持っていることが望ましいとは言え, 学校では凸解析を教わらないので, 十分最小限の話をするにしがって小出しにしていこう. この節では E と $-S$ が (実質的に) 凸関数であることを示したいので, 凸関数を定義しその基本的な性質を調べる. 他の重要な性質については第 18 章参照.

13.2 エピグラフと凸関数

n 個の独立変数 $x_1, \dots, x_n$ を持つ関数 f を $y = f(\mu)$ ($\mu = (x_1, \dots, x_n)$) と書くと²³⁵, 連続関数 f のグラフ *graph* は $n+1$ 次元空間 (y, μ) の中で n -次元座標超平面の点 μ で ‘高さ’ y が一義的に与えられた超曲面になる. 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):

²³²仕事座標には加法的でないものがありうるのでこのように割り切れず, 手直しが必要になるのだが, 普通の熱力学では仕事座標として体積など加法的なものしかないので, エントロピーは厳密に凹関数である. 本書ではこの場合しか扱わない.

²³³しかし, T は熱力学座標で微分可能でないかもしれない.

²³⁴バイブルは R. T. Rockafellar, *Convex Analysis* (Princeton Landmarks in Mathematics 1997; original 1970).

²³⁵ f の定義域は凸であると仮定する. 演 Ex.13.1 参照.

C を関数 f の定義域とするとき集合

$$\text{epi } f = \{(y, \mu) \mid y \geq f(\mu), \mu \in C\}$$

を関数 f のエピグラフという.

$y \geq f(\mu)$ に現れる等号に注意.

凸集合 (→5.11) の上に定義されたエピグラフ $\text{epi } f$ が凸集合の関数を凸関数 *convex function* という.

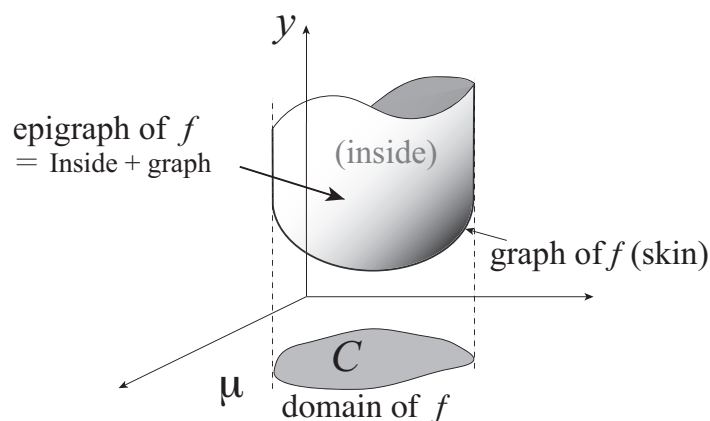


Figure 13.1: エピグラフと凸関数

つまり、関数が「下に凸」であるときに凸関数というのである.

$-f$ が凸関数であるとき f を凹関数 *concave function* あるいは「上に凸」な関数という.

13.3 Jensen の不等式

以下で使う重要な定理は次の定理である:

定理 [Jensen の不等式]

関数 $f: C \rightarrow \mathbb{R}$ を考える. ここで $C \subset \mathbb{R}^n$ は凸集合とする. f が凸関数である必要十分条件は, $\lambda_i \geq 0$ かつ $\sum_i \lambda_i = 1$ かつ勝手な $\mu_i \in C$ について,

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

なる不等式 (Jensen の不等式 *Jensen's inequality* と呼ぶ) が成立することである.

意味は次の図 13.2 から明瞭だろう (二変数の場合 $\mu = (x_1, x_2)$).

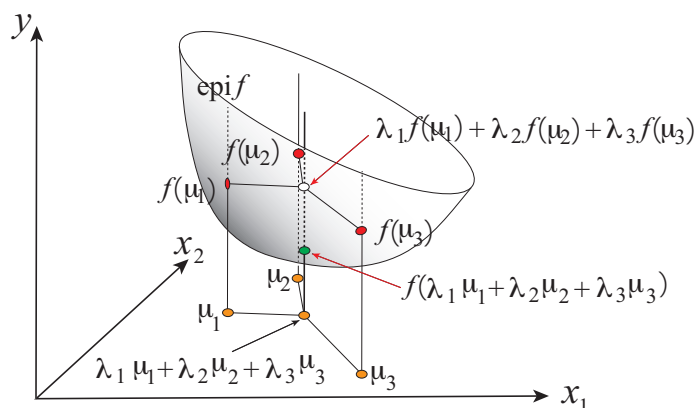


Figure 13.2: 2変数の場合の凸関数; f のグラフ上にある緑丸が白丸の下にあるというのが Jensen の不等式

13.4 凸関数の解析的性質

凸関数の性質で熱力学に必要なことを証明抜きでまとめる (→ 演 [Ex.13.4](#)).

- (1) 凸関数は Lipschitz 連続²³⁶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た集合 D 上で方向微分可能 (→ [9.1](#)) である. さらに, D 上では方向微分は単調非減少で連続である.
- (3) 凸関数は (強) 微分可能 (→ [9.3](#)) な点で連続微分可能である.

したがって, 特に内部エネルギーやエントロピーのようにいたるところ熱力学座標に関して (強) 微分可能なら, それは C^1 関数 (一階連続微分可能な関数) である.

13.5 エントロピーは上に凸の状態関数である

同一の平衡状態集合 $\mathcal{E}$ を持つ二つの系 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. 壁を取り除く前の状態 (つまり, 拘束された平衡状態) のエントロピーは分割加法性 (→ [2.14](#)) 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²³⁷から, $S(E_1 + E_2, \mathbf{Y}_1 + \mathbf{Y}_2)$ である²³⁸. エントロピー増大の原理 (→ [12.5](#), [12.6](#))

²³⁶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.

²³⁷分割加法性 (→ [2.14](#)) は不十分であることに注意. たとえば, (13.3) の左辺が定義できない.

²³⁸前に注意してあるように (→ [5.10](#)), 加法性は一般的には自動的ではない. 意味しているのは, 可

により

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

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 (→11.2) $\lambda \in [0, 1]$ と
して

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

であるから上の二つを組み合わせ

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

つまり, $-S$ が Jensen の不等式 (13.1) を満たすことがわかった. 13.3 から, $-S$ が
凸関数であること, 言い換えると, S が $\mathcal{E}$ において上に凸な状態関数であることが
わかった^{239,240}.

13.6 いわゆる安定条件 $\delta S \leq 0$ と凸解析

いかなる系のいかなる平衡状態においても熱力学的変分²⁴¹はエントロピーを増大さ
せないことを 12.10 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.

この不等式は, $-S$ が凸関数なので, それに Jensen の不等式を適用した結果に過
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²⁴².

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 (→11.4²⁴³). 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

逆断熱的にしかも一般仕事の出し入れなしで熱力学座標が $(E_1 + E_2, \mathbf{Y}_1 + \mathbf{Y}_2)$ になるようにできる
(操作がある) ということである.

²³⁹ 注意 従来の教科書では, 化学反応が無いときのみ S は熱力学座標の凹関数になる.

²⁴⁰ 複合系に上の凸解析的議論を拡張するには, 内的な拘束条件の取り扱いに注意が必要. 演 Ex.13.5
参照. しかし, 拘束条件に触らない限り, 複合系は単純系の集まりと考えておいていい.

²⁴¹ 複合系では特に何も言わない限り内的拘束条件は尊重することにしていてことに注意.

²⁴² 単純系では凸解析から自明であり, 複合系では, 変分が拘束条件を満足するかぎり単純系の正係
数による線形和として, この場合もほぼ自明である.

²⁴³ そこでは $\mathbf{Y}$ について強微分可能であることも示してあるが, $(E, \mathbf{Y})$ についての強微分可能性は
示されていないかった.

た定理により $S(E, \mathbf{Y})$ は強微分可能である²⁴⁴．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．

結局，すべての共役示強変数 (いわゆる熱力学場 (→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²⁴⁵．

13.8 単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である

x, y を実数とし， $y = f(x, Z)$ は凸集合 $C \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$ の上で定義された凸関数とする．ここで各 $Z \in \mathbb{R}^n$ において f は $x \in \mathbb{R}$ の強い意味での単調減少関数とする (つまり， $x_1 < x_2 \Rightarrow f(x_1, Z) > f(x_2, Z)$)．各 Z において x を一義的に解くことができるから $x = g(y, Z)$ なる関数を $(y, Z) \in f(C) \times \mathbb{R}^n$ で定義することができる．このとき， g は凸関数である．この主張は絵解きの図 13.3 から明らかだろう．

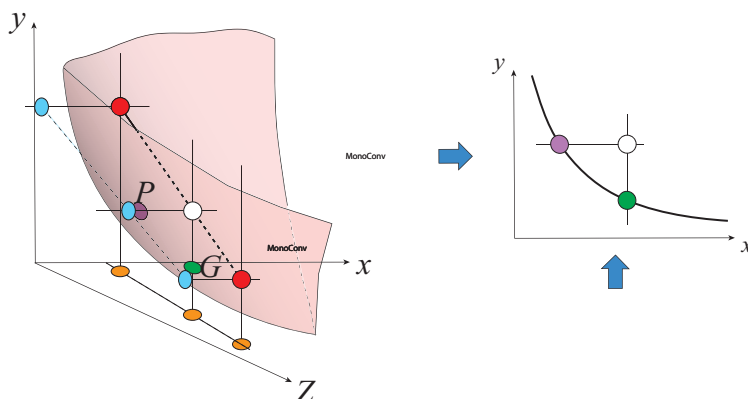


Figure 13.3: ある座標について単調減少の凸関数: 赤い点は (緑と紫の点も) 関数のグラフ (薄赤い色の曲面) 上にあり，Jensen の不等式は白丸が緑の丸 G の上か紫の丸 P の横 (右) にあることである．水色の点は yZ -超平面に，オレンジ色の点は xZ -超平面にある．この本質は「単調減少凸関数の逆関数は単調減少凸関数である」(右の図) に尽きる．どちらの矢印の方から見ても凸関数である．

13.9 内部エネルギーは凸状態関数である

13.5 によって $-S = -S(E, \mathbf{Y})$ は凸関数であり， $\mathbf{Y}$ を止めたとき E の関数として強い意味で単調減少関数である．これは勾配が $-1/T < 0$ 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．いくつかの座標 (独立変数) の

²⁴⁴ さきに $S(E, \mathbf{Y})$ が強微分可能ということは示していないので 13.4 (3) は使えない．

²⁴⁵ 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．

符号を変えても凸関数の凸性に変化はないから²⁴⁶ $E = E(S, \mathbf{Y})$ も凸関数である。

これから 13.7 と同様の議論で E が熱力学座標の連続強微分可能な関数であることがわかる。

E は凸関数なので Jensen の不等式 13.3 として

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

が得られる。

13.10 内部エネルギー減少の原理

$(S, \mathbf{Y})$ を独立な示量変数とする場合の示量変数 J の熱力学的変分を 12.10 にならって

$$\delta J(S, \mathbf{Y}) = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(S_i, \mathbf{Y}_i) - J(S, \mathbf{Y}) \quad (13.8)$$

で定義しよう。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 の凸関数性から、単純系や拘束条件を尊重する複合系の変分については、

$$\delta E \geq 0 \quad (13.9)$$

は Jensen の不等式そのものである。複合系で拘束条件を完全には尊重しない場合は

$$\delta E < 0 \quad (13.10)$$

でありうる。この変分の結果得られた状態は内部拘束条件をすべて除いた状態ではないにしても、それが自発的に元に戻ることは ((13.9) から) ない。これを内部エネルギー減少の原理という。 $S, \mathbf{Y}$ を一定に留めた条件下での原理であることに注意。変分の結果が本当に平衡状態になっていれば $S, \mathbf{Y}$ を一定に留めた条件下で (13.9) が成立しなくてはならない。つまり、この条件下で内部エネルギーは最小になる。

²⁴⁶たとえば、 $y = f(x)$ が凸関数なら同じ領域で $y = f(-x)$ (x に垂直な鏡による鏡像) もそうである。

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に一致する可微分超曲面で葉層に分割される (→10.9 にまとめ)。各葉層上でエントロピーは一定である、
- (2) エントロピーは熱力学座標 $(E, \mathbf{Y})$ の上に凸な連続強微分可能な関数である (→11.2)²⁴⁷。これから内部エネルギーが連続強微分可能な S と $\mathbf{Y}$ の凸関数であることも導かれた (→13.7, 13.9)。
- (3) 操作座標一定の条件下で系に熱 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 (→11.7)。したがって、エントロピーは示量量で、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 (→11.9)。
- (4) 断熱変化ではエントロピーは絶対に減少しない。これがエントロピー増大の原理 12.6 である。

14.2 熱浴と熱交換

任意の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) も一定温度に保たれる系を熱浴 *heat bath* という (→8.7)。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 の熱浴が熱としてエネルギーを Q (> 0) だけ系から可逆準静的に得たとすると、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 だけ増加する:

$$\Delta S_{\text{bath}} = \frac{Q}{T_B}. \quad (14.1)$$

熱浴が $Q > 0$ だけエネルギーを吸収することは系が熱 $Q < 0$ を輸入することだから (14.1) は、符号を代数的に解釈すれば、いつでも正しい。

14.3 固有熱浴の存在

平衡にすでにある系を考える。これと熱接触してもその平衡状態を変えることのない熱浴は存在するか? 言い換えると、与えられた平衡系と熱平衡にある熱浴は常に存在するか?

²⁴⁷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。

熱平衡は温度の一致と同値であったことに注意 (→11.7). 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²⁴⁸と微分可能性は温度が連続であることを意味する (→13.7) ので, この系の温度と一致する温度を持った熱浴が存在する. これを系の固有熱浴 *intrinsic heat bath* と呼ぶことにしよう. 平衡系にその固有熱浴を熱接触させても系の状態は不変である. 系の状態はそれが熱接触前に孤立系であったとしても変わらない.

固有熱浴の存在は, 純力学的に記述できない平衡状態がありうることを物語っている (→ 演 Ex.14.1).

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 →12.6) 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

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. 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²⁴⁹. このとき, 系が外界に仕事をして断熱である限り構わない. 全体は断熱されているから, そのエントロピーが減少することはないので (エントロピー増大の原理 →12.6)

$$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}. \quad (14.5)$$

²⁴⁸ 普通の場合である.

²⁴⁹ ここでいろいろな熱浴との接触は同時でも構わない. その時は系を介してある熱源から別の熱源に熱が流れ系は平衡状態にないことに注意. したがって, 熱力学を全体に適用するときは最終的に熱の流れはないようにいくつかの熱浴を系から切り離して考えなくてはならない.

が得られる。これも Clausius の不等式と呼ぶ。等号が成立するためには、各熱浴との熱のやりとりが可逆準静的でなくてはならないので、系はその温度を熱浴を取り替えるごとに調整しなくてはならない (15.1)。

サイクル (始状態と終状態が同一の過程) については、エントロピーは状態量なので (14.5) は

$$0 \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (14.6)$$

となるが、これと (熱の出入りの符号の約束が反対なだけで) 同じ関係を Clausius は ‘エントロピー寸前’ に導いていたのだった (→A.13)。

14.6 熱容量

簡単のために単純系 (あるいは単一の ‘独立透熱系’ (→10.10) よりなる複合系) を考え、それに熱を加えて系の温度を上げる。系に熱 δQ を加え、系の温度が $T \rightarrow T + \delta T$ にゆっくり変わったとする。このとき (T に依存するかもしれない) 比例係数 $C(T)$ を系の熱容量 *heat capacity* という：

$$\delta Q = C(T) \delta T. \quad (14.7)$$

熱容量と言ってもいろいろ異なった条件下 (例えば体積一定とか磁場一定とか) での熱容量があるのでその条件 ‘cond’ を添えて、体積一定条件下なら C_V などのように書く。

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である。

可逆準静的に熱を加えるならば (→14.9), δQ はエントロピーで書くことができる。そこで一般に (エントロピーが温度で微分可能の場合²⁵⁰)

$$C_{\text{cond}}(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.8)$$

と書くのが便利である。ただし、熱容量の定義にエントロピーが必要なわけではない。

14.7 内部エネルギーと熱容量の関係

(14.8) に Gibbs の関係式 (11.9 の (11.10)) を使えば直ちに、一般式

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{cond}} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\text{cond}} \quad (14.9)$$

²⁵⁰ S の強微分可能性は熱力学座標に対してのみ保証されていることを忘れないように (→13.7)。

が得られる。ここで連鎖律から (ただし Y_i^C は $\{Y_i\}$ から Y_i のみ除くという意味)²⁵¹

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

なので

$$C_{\text{cond}}(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathbf{Y}} + \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial Y_i}\right)_{\text{cond}, Y_i^c} - y_i \right\} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_{\text{cond}} \quad (14.11)$$

と書ける。

たとえば、普通の気体のように熱力学座標が E と V のみならば (14.11) から

$$C_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (14.12)$$

が得られる。

理想気体については (→11.13) 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):

$$C_P = C_V + R. \quad (14.13)$$

C_P , C_V はそれぞれ 1 モルあたりの定圧比熱, 定積比熱である。

14.8 Mayer の関係

(14.13) は Mayer によって熱の仕事当量を求めるために使われた関係である (→A.9) が、もちろん熱力学を使って導かれたものではなかった。図 14.1 のような Mayer サイクル *Mayer's cycle* が使われた。ここでは 1 モルの理想気体で考える。

Fig. 14.1 Mayer サイクルは可逆準静的な等圧圧縮 **1**, 可逆準静的な体積一定下での加熱 **2** および断熱自由膨張 **3** からなる。Mayer は Gay-Lussac の「一定温度の法則」(断熱自由膨張では温度が変わらない)を知っていた。イギリス人たちはこの法則を知らなかったのでエネルギー保存についての Mayer の主張を憶測とみなし、彼が Joule に先行していたことをなかなか認めなかった。

図 14.1 中の過程 **3** では気体は仕事をしないし断熱もされているから、その内部

²⁵¹ 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 (つまり, そういう項は出ない)。

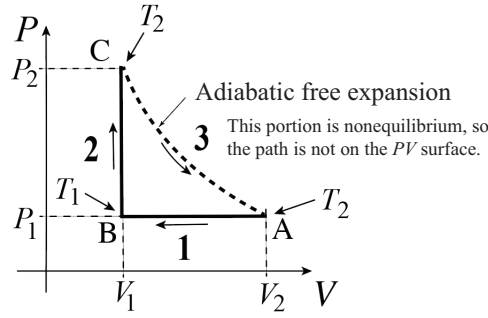


Figure 14.1: Mayer サイクル

エネルギーは一定である．過程 1 では等圧圧縮によって

$$W = P_1(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) > 0 \quad (14.14)$$

の仕事が系にされる．さらに温度が一定圧力下で T_2 から T_1 に下がっている．そのとき系が得る熱 Q_1 は

$$Q_1 = C_P(T_1 - T_2) < 0. \quad (14.15)$$

そして過程 2 では等体積での加熱で

$$Q_2 = C_V(T_2 - T_1) > 0 \quad (14.16)$$

の熱を得る．ところがサイクルを一周したあと内部エネルギーは元に戻っているから

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow R(T_2 - T_1) + C_P(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1) = 0. \quad (14.17)$$

こうして Mayer の関係 (14.13) が出た．

$Q_1 + Q_2$ は熱的な測定ができ， W は力学的に計算できるので，これから熱の単位 cal と仕事の単位 J の換算係数，熱の仕事当量 work equivalent of heat cal/J が求まるはずである (→ 演 Ex.14.2)．

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，すぐ下で見るように，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 は比熱比である: $\gamma = C_P/C_V$ ．

理想気体では条件に関わらず $dE = C_V dT$ が成立するから (→11.13), P, V, T の関係は，断熱可逆準静的過程では常に (S 一定なので)

$$dE = -PdV = C_V dT \Rightarrow C_V dT + PdV = 0. \quad (14.18)$$

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

$$C_V dT + PdV = C_V d\left(\frac{PV}{R}\right) + PdV = \left(\frac{C_V}{R} + 1\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP. \quad (14.19)$$

これに Mayer の関係 (14.13) を使って PV で割ると

$$C_P d \log V + C_V d \log P = 0 \Rightarrow d \log P + \gamma d \log V = 0. \quad (14.20)$$

これを積分したのが Poisson の関係である ($\rightarrow$ 演 [Ex.14.3](#)).

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 $\delta T (> 0)$ 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

$$\delta S_S = \int_{T-\delta T}^T \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T}{T-\delta T} = C \left[\frac{\delta T}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 + O[\delta T^3] \right] \quad (14.21)$$

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，

$$\delta S_B = -\frac{C\delta T}{T_B}. \quad (14.22)$$

よって，系+熱浴の全エントロピーの変化は

$$\Delta S = \delta S_S + \delta S_B = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \delta T + \frac{C}{2T^2} \delta T^2 + O[\delta T^3]. \quad (14.23)$$

となる．したがって $T < T_B$ であると，どんなにゆっくり変化させようとも δT についての一次の項が残っているのでエントロピーは増加してしまう．

よって $T = T_B$ のときのみ，ゆっくりすれば (準静的に変化させれば)，エントロピーの変化はない．

14.11 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可逆性による生成量を小さくできると考えられる．系の温度を T_1 から $T_2 (> T_1)$ に

変化させたいとして、系を温度 T_2 の熱浴につけてこれを実行する場合と、まずある中間の温度 T_m ($T_1 < T_m < T_2$) の熱浴を使って $T_1 \rightarrow T_m$ の変化を実行し、ついで温度 T_2 の熱浴につけて $T_m \rightarrow T_2$ の変化を実行するとしよう。 $T_m \in (T_1, T_2)$ である限り、生成されるエントロピーは一段で温度を変える場合よりも小さくなるだろう。 n 段階での全エントロピー変化を $\Delta S^{(n)}$ と書くこととしよう。

(1) 本当にそうなるか？ $\Delta S^{(2)} < \Delta S^{(1)}$ を示せ。

(2) $M (\gg 1)$ 段にすれば全エントロピーの変化 $\Delta S^{(M)}$ をさらに小さくできるに違いない。実際、

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \Delta S^{(M)} = 0 \quad (14.24)$$

であって、期待どおり、準静可逆的に温度を変えることができる (→ 演 [Ex.14.5](#))。

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よい精度で準静可逆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)。

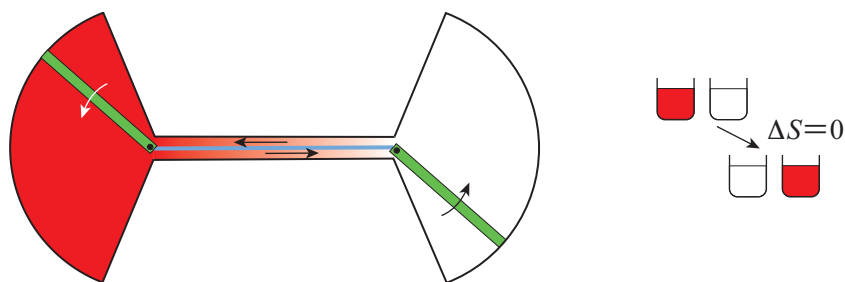


Figure 14.2: 二つの容器は細管で繋がれていて緑色の回転する断熱ピストンの両側の液体は混じらないようになっている。細管内部も透熱隔膜 (青色で表示) で二つに分かれている。管を細くすればするほど準静的な熱交換に近づく。その極限で図の右と左の部分の間に、物のやりとりはあるが、熱のやりとりがまったくないことに注意。これを対向流交換 *countercurrent exchange* 装置という。生じた現象は、熱力学的には事実上右の小さな図にあるような左右の入れ替えに過ぎないから、当然 $\Delta S = 0$ である。

もっと頭の良いやり方は対向流交換の部分 (図 14.2 の細い部分) をたくさん作って二つの部分を繋ぐことだ (図 14.3)。

こんな巧妙なメカニズムを生物がほっておくはずはない。こういうメカニズムを奇網 (*rete mirabile*, pl. *retia mirabilia*) と言い、たとえば水鳥の水かきで冷えた静脈血を暖かい動脈血で置き換えるのは無駄なので、脚から体に血液を回収するところに奇網があって、水かきには冷えた動脈血を送るようになっている。哺乳動物の精巣を低温に保つためにもこのメカニズムは使われている (精索静脈瘤 *pampiniform*

plexus²⁵²). 熱力学があらわに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．

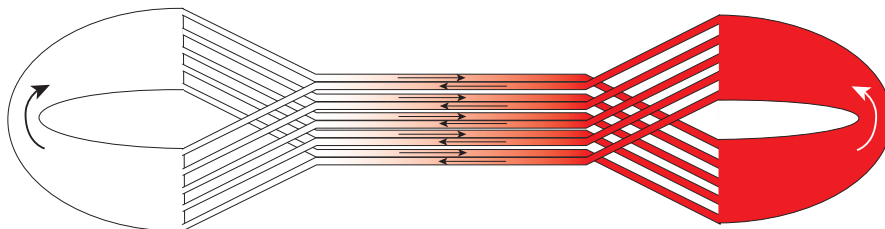


Figure 14.3: 奇網の模式図．液体を循環させるメカニズムがあれば，左右の温度を分離したまま液体を交換し続けることができる．

14.13 準静的に温度を一致させられるか？

熱容量が等しく C である二つのブロックが初めにそれぞれ温度 T_1 と T_2 ($> T_1$) にあったとしよう．この二つを熱接触させて孤立させる．温度平衡が最終的に成立するが，第一法則からその温度は $T_m = (T_1 + T_2)/2$ である．したがって，総エントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_m} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_m} \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_m}{T_1} + C \log \frac{T_m}{T_2} = 2C \log \frac{T_m}{\sqrt{T_1 T_2}} \quad (14.25)$$

となる．もちろん， $(-\log x$ は凸関数ゆえ $\rightarrow$ 13.3) $T_m = (T_1 + T_2)/2 > \sqrt{T_1 T_2}$ だから $\Delta S > 0$ で，上で考えた熱接触は準静的でも可逆でもない．

最終温度が $\sqrt{T_1 T_2}$ ならエントロピー変化はないから可逆準静的に二つのブロックを同じ温度にもたすことができるはずである．しかし， $T_1 + T_2 > 2\sqrt{T_1 T_2}$ だから，最終的にこの二つのブロックが持っている内部エネルギーの総量は減らなくてはならない．系は総体としては断熱されているので，可逆仕事をしてエネルギーを減らすしかない．

つまり，初めに温度が T_1 と T_2 にあった熱源を使って，可逆エンジン ($\rightarrow$ 15.1) (たとえば Carnot エンジン A.8) を熱源の温度差がなくなるまで作動させればこれが実現できるはずである．本当にそうなるか？もちろんそうなるが，それを確かめるのはいい練習問題である ($\rightarrow$ 演 Ex.14.6)．

²⁵²B. R. Robinson, et al., Testicular heat stress, a historical perspective and two postulates for why male germ cells are heat sensitive, *Biological Review* **98**, 603 (2023) 参照．生物では，温度だけでなく，イオンや ATP などを交換するのが都合のよい場合奇網は使われている．例: https://en.wikipedia.org/wiki/Rete_mirabile

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 8.6 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 $W < 0$ の仕事を得る) エンジンを考えよう. 1 サイクルでエンジンは元に戻るので, 内部エネルギーの保存から

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

である. 無駄のないエンジンを作るには Carnot 父子によれば ($\rightarrow$ A.6-A.8) エンジンと熱源の熱交換は可逆準静的にされなくてはならないから, 熱のやりとりは等温的になされなくてはならない ($\rightarrow$ 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所以で状態量であるエントロピーに変化はないはずで, 結局

$$0 = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L}. \quad (15.4)$$

「効率」 η というものはいつも利益/出費と考えるので, エンジンについては高温熱源からエンジンに供給される熱 Q_H が出費であり, 利益は, エンジンがする仕事 $|W|$ である. ここで, エンジン中心に全系を考えているのでエンジンが仕事をすれば $W < 0$ であることに注意. そこでこの場合の効率は

$$\eta = \frac{|W|}{Q_H} = -\frac{W}{Q_H} \quad (15.5)$$

と定義する. (15.1) より

$$\eta = -W/Q_H = (Q_H + Q_L)/Q_H = 1 + Q_L/Q_H. \quad (15.6)$$

(15.4) は

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

であるから

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

熱ポンプやガス冷蔵庫については演 Ex.15.2 や演 Ex.15.3 参照.

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) である. 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:

$$\eta = 1 + Q_L/Q_H \leq 1 - T_L/T_H. \quad (15.12)$$

つまり, Clausius が見抜いたように (→A.10, 8.1) Carnot の定理を否定すると第二法則が破れる.

15.3 絶対温度目盛の熱力学的決定

絶対温度は

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

と定義された (→11.7). 通常, 絶対温度の概念は Thomson と結び付けられているが, 実質的にはそれは Carnot によってエントロピーのはるか以前に導入されている.

Carnot (そして Clapeyron) は熱機関の効率を温度測定に使えることを認識した。特に, Carnot は経験温度 θ と $\theta - \delta\theta$ ($\delta\theta$ は無限小だが正とする) 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 の狭義単調増大で微分可能な関数であるとする, (15.12) から

$$\delta\eta = 1 - \frac{T(\theta - \delta\theta)}{T(\theta)} = \frac{T'(\theta)}{T(\theta)} \delta\theta, \quad (15.15)$$

つまり,

$$\Theta(\theta) = 1 \left/ \frac{d \log T(\theta)}{d\theta} \right. . \quad (15.16)$$

$\Theta(\theta) = T(\theta)$ になるような θ を使うと都合である。これを要求すると, (15.16) は $\Theta'(\theta) = 1$ になるので, $\theta = \Theta = T$ が要求される²⁵³。このことははるかのちに Thomson によって強調されることとなった: この関係は, 空気とか水銀とかアルコールなどの物性によらずに温度を普遍的に熱力学の原理だけを使って定義することを可能にする。

理想気体の T が熱力学的に (15.13) で定義された絶対温度 T と一致することを 15.4 で確認しよう (→11.7)。

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). これが, Carnot が高く評価した, Watt の膨張原理である (→A.4).
- (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).

このエンジンの効率は (15.8) で与えられる (→演 Ex.15.1). 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に比例する。

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

²⁵³ $\Theta(\theta) \propto T(\theta)$ になることを要求すると $\theta = \Theta \propto T$ になる。

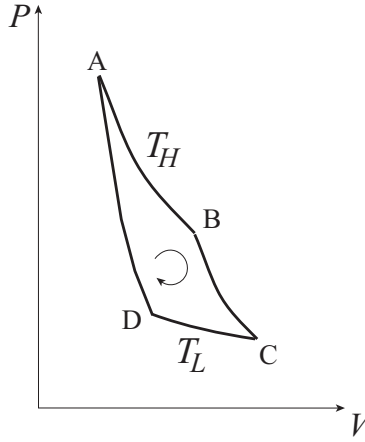


Figure 15.1: Carnot エンジンが使うサイクル過程: AB および CD は準静的等温過程, BC および DA は準静的断熱過程である. 作業物質は理想気体なので等温過程では内部エネルギーは一定である, ということはそこで系がする仕事 (系にされる仕事) は系が吸収する熱 (系が放出する熱) に等しいということだ.

1 サイクルでの変化はないから, 一般的な Clausius の等式 (→14.5)

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (15.17)$$

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

$$\sum_{+i} \frac{Q_i^+}{T_i} + \sum_{-i} \frac{Q_i^-}{T_i} = 0. \quad (15.18)$$

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

$$\sum_{+i} \frac{Q_i^+}{T_i} \geq \frac{\sum_{+i} Q_i^+}{T_{\max}}. \quad (15.19)$$

低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

$$\sum_{-i} \frac{Q_i^-}{T_i} \geq \frac{\sum_{-i} Q_i^-}{T_{\min}}. \quad (15.20)$$

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, (15.17) から

$$\frac{Q^+}{T_{\max}} + \frac{Q^-}{T_{\min}} \leq 0. \quad (15.21)$$

が出る．この構造は (15.10) と同じであることに注意．

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

$$\eta = \frac{W}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (15.22)$$

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 (15.22) は変わらない．

16 二つの系の間の平衡

16.1 二つの系の間の平衡条件

同じ熱力学座標系 $(E, \mathbf{Y})$ を使って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 ($\rightarrow$ 2.1) 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熱力学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 ($\rightarrow$ 12.6) 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 12.7 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. $S_{\text{I+II}}$ の最大値は和 $S_{\text{I}} + S_{\text{II}}$ の最大値で与えられる ($\rightarrow$ 16.4).

$-[S_{\text{I}} + S_{\text{II}}]$ は凸関数であるから ($\rightarrow$ 演 Ex.13.3), その最小値, つまり, $-$ エントロピー $-S_{\text{I+II}}$ は一義的に決まる²⁵⁴.

16.2 エントロピー最大は極大か

$S_{\text{I+II}}$ 最大が最も一般的な平衡条件である ($\rightarrow$ 16.1) が, 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. したがって, 例えば, 操作座標 Y が I と II の間で交換され, Gibbs 関係式 ($\rightarrow$ 11.9) が

$$dS = \frac{1}{T}dE - \dots - \frac{y}{T}dY - \dots \quad (16.2)$$

と書かれるとき, 平衡条件が必ずしも, 極大原理

$$\frac{\partial}{\partial Y_{\text{I}}} S_{\text{I}} - \frac{\partial}{\partial Y_{\text{II}}} S_{\text{II}} = 0 \quad (16.3)$$

つまり, $y_{\text{I}}/T_{\text{I}} = y_{\text{II}}/T_{\text{II}}$ から得られるとは限らない²⁵⁵. 各熱力学座標について吟味を要する.

²⁵⁴凸関数のレベル集合は凸集合なので, その極小値は大域的な極小であって一義的である. しかし, 凸性だけから極小点が一義的であることは言えない. ただし, 実用的な場合そういう話は, 相変化がない限り起こらない.

²⁵⁵化学反応は生じて構わない.

16.3 熱接触による平衡: 熱平衡

熱力学座標系 $(E, \mathbf{Y})$ のうち E のみを変化させることを考えよう²⁵⁶. すべての操作座標が固定されているから, これは熱のやりとりだけが I と II の間に許容されているということだ (つまり, 熱接触 7.11). (16.1) は

$$S_{I+II}(E) \geq S_I(E_I) + S_{II}(E - E_I) \quad (16.4)$$

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, それが極大であるかどうかは, これだけではわからない.

温度は

- (1) 熱平衡のときそしてそのときのみ等しくなるように定義され (→7.11), さらに
- (2) 温度の大小は熱接触での熱の流れる方向と常識的な一致を見るように (Clausius の原理 8.3 と整合するように) 定義されている (→11.7).

したがって, 特に, 熱平衡 thermal equilibrium は温度平衡と同値であるから (→11.11),

$$\left(\frac{\partial S_I(E_I)}{\partial E_I} \right)_{\{Y_{iI}\}} + \left(\frac{\partial S_{II}(E - E_I)}{\partial E_I} \right)_{\{Y_{iII}\}} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \quad (16.5)$$

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²⁵⁷.

16.4 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とき, 平衡に達した後のエントロピーは最大値原理で定義できる (→16.1). こうしてできた複合系のエントロピー関数は座標が加法的ならばまた凹関数である.

凸解析における対応した一般論は極小畳み込みの定理である.

f, g は $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ の凸関数とする. このとき

$$h(x) = \inf_{x=x_1+x_2} [f(x_1) + g(x_2)] \equiv (f \square g)(x) \quad (16.6)$$

を極小畳み込み *infimal convolution* という. これも凸関数である. 直接的に Jensen の不等式 (→13.3) を確かめられる (→ 演 Ex.16.1).

²⁵⁶ もちろん化学組成 (化学組成座標) はシフトするので, 従来の標準的な化学量の表現では多くの場合実現不可能だろう.

²⁵⁷ 温度の一致がエントロピー極大 (→12.7) から言えているわけではない. つまり, 熱平衡条件をエントロピーについての性質 (極大性) にまとめることはできるが, 本来のエントロピーについての要請からそれが論理的に出るわけではない.

16.5 普通の熱力学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 の間である普通の熱力学座標 $(E, \mathbf{X})$ 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値み込み $\rightarrow$ 16.4 で与えられ), 例えば, 次のように得られる ($\rightarrow$ 16.1:

$$S(E, \mathbf{X}, N_{\text{I}}, N_{\text{II}}) = \sup_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_{\text{I}}+\mathbf{X}_{\text{II}}, E=E_{\text{I}}+E_{\text{II}}} [S_{\text{I}}(E_{\text{I}}, \mathbf{X}_{\text{I}}, N_{\text{I}}) + S_{\text{II}}(E_{\text{II}}, \mathbf{X}_{\text{II}}, N_{\text{II}})]. \quad (16.7)$$

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. 16.2 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, 16.7 の例でわかるように, 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, X^c は熱力学座標 $(E, \mathbf{Y})$ の全体から X を除くことを意味するとして,

$$\left(\frac{\partial S_{\text{I}}}{\partial X_{\text{I}}} \right)_{X_{\text{I}}^c} + \left(\frac{\partial S_{\text{II}}}{\partial X_{\text{II}}} \right)_{X_{\text{II}}^c} = \frac{x_{\text{I}}}{T_{\text{I}}} - \frac{x_{\text{II}}}{T_{\text{II}}} = 0 \quad (16.8)$$

で与えられるはずだが, このような計算に意味があるかどうかは, 実際に変数が動かせるかどうかによる. 例えば, 体積だけの交換を許すとしても, それが可能な場合はそうないだろう. 系 I, II の内部エネルギーが固定されているからだ. そこで, V と E あるいは V と何か別の仕事座標 X が同時に変化することを許す場合を考えることとなる. E の変化も許す場合はピストンが透熱の場合である. この時は 16.3 で見たように, エネルギーについての極値条件を (16.8) と連立させて考えることとなる.

16.6 化学物質の交換を許す接触によって至る平衡状態

このユニットでは E と一つの物質座標 N 以外の操作座標 $\mathbf{Y} \setminus \{N\}$ を固定し, N で表される化合物だけが二つの系 I と II の間で交換される場合に得られる平衡状態を考える. 簡単のために, 二つを合わせた系は全体として孤立しているとする:

$$S(E, N, \mathbf{Y} \setminus N) = \sup_{N_{\text{I}}+N_{\text{II}}=N} [S_{\text{I}}(E, N_{\text{I}}, \mathbf{Y}_{\text{I}} \setminus N_{\text{I}}) + S_{\text{II}}(E, N_{\text{II}}, \mathbf{Y}_{\text{II}} \setminus N_{\text{II}})]. \quad (16.9)$$

ここで左辺に現れている N と $\mathbf{Y}$ は, それぞれ, $N_{\text{I}}, N_{\text{II}}$ および $\mathbf{Y}_{\text{I}}, \mathbf{Y}_{\text{II}}$ の和である.

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、物質の出し入れで決まる．系の中で反応があろうがなかろうが，系が平衡状態にある限り，関係ない²⁵⁸．

ある化合物を系 I と II の間で交換できる場合を考える．実際の物質交換過程は図 16.1 のようなものだろう．

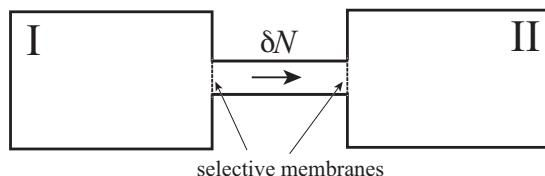


Figure 16.1: 二つの系は、今考えている目的化学物質だけを選択的に透過させる膜を介して接触している．図の真ん中の結合部分は不要であるが、目的化合物だけが交換されていることをはっきりさせるために入れてある（しかし、単離できない化合物はいっぱいあることを忘れるべきでない → 25.6）．

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、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial N_{iI}} \right)_{E_I, \mathbf{X}_I, N_{iI}^c} + \left(\frac{\partial S_{II}(N_i - N_{iI})}{\partial N_{iI}} \right)_{E_{II}, \mathbf{X}_{II}, N_{iII}^c} = \frac{\mu_{iI}}{T_I} - \frac{\mu_{iII}}{T_{II}} = 0. \quad (16.10)$$

以上の場合エネルギー的制限なしに物質の交換ができると仮想した計算になっているから、16.5 の場合とまったく同様で、実際には物質交換はエネルギーの交換なしにはできないだろうから、エネルギーについての極値条件と (16.10) を連立させなくてはならない．

16.7 圧力平衡

体積を交換できる壁（つまり、自由に動けるピストン）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、(16.3) からわかるように、

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial V_I} \right)_{\mathbf{X}_I \setminus V_I, N_I} = \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial V_{II}} \right)_{\mathbf{X}_{II} \setminus V_{II}, N_{II}}, \quad (16.11)$$

²⁵⁸ 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（→ 25.6）．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左右されないことに注意（cf. 25.2）．図 16.1 で、交換される化合物が単離できないときは、それを含む化学量論的に整合的な平衡混合物（‘dressed compound’）をパイプに詰める．

つまり,

$$\frac{P_{\text{II}}}{T_{\text{I}}} = \frac{P_{\text{II}}}{T_{\text{II}}} \quad (16.12)$$

が成立するから, Gibbs の関係から P/T が相互作用している系の間で一致しなくてはならない. もちろん, 16.5 で見たように, 通常はエネルギーあるいは他の示量変数の交換と組み合わせないとピストンは動けないだろうが, 例えばエネルギー交換と組み合わせれば, $T_{\text{I}} = T_{\text{II}}$ も成立する.

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 (例えば, 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^{259,260}.

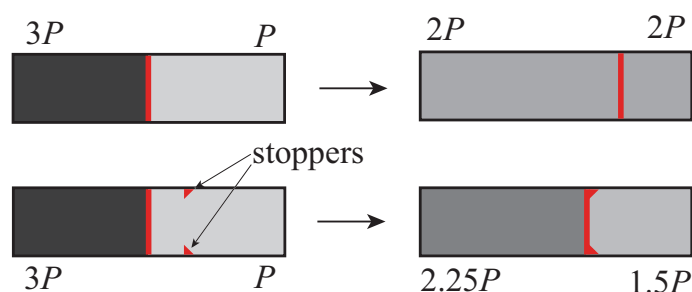


Figure 16.2: ストッパーのない場合とある場合の圧力平衡; 赤い壁は可動で透熱的, ストッパーは全長の右から 1/3 のところにある. エントロピーは与えられた条件下で許される最大値になっている.

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.

16.8 断熱ピストン

図 16.3 にあるような全体として断熱されていて, 内部に滑らかに動くが断熱的なピストンがある箱を考えよう. この問題は以上の釣り合いの問題と多少異なる話だが, ここに述べておく.

ここで, 例えば II の方が初め圧力は I より高いが温度はより低いとしよう. ピス

²⁵⁹ この場合でも直接的に極小畳み込み ($\rightarrow$ 13.2) を使うことができる.

²⁶⁰ 《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一つに決まらない. ピストンが停止するときピストンに両側の気体からかかっている力が釣り合っていないからだ.

adiabatic wall



Figure 16.3: 断熱ピストン (青) で仕切られた断熱壁からなる箱

トンが勝手に動けるようにして、十分時間が経つのを待つ。最終的に得られる平衡状態はどうなるか？

ごく一般的に考えると、決定しなければならない変数はIとIIの熱力学座標であるから、気体が詰まっているとすれば、決めなくてはならない示量量は E_I, E_{II}, V_I, V_{II} の四つだ。エネルギーと体積の総和は保存される。さらに圧力は一致しなくてはならない。つまり等式は三つある。したがって後一つ関係があれば状態は完全に決まる。その関係は例えばIのみで成立するような関係 (ポリトロップ変化²⁶¹を仮定するとか) で十分である。

可逆準静的にこれを実行すれば、全エントロピーも保存されるので最終状態は一義的に決まるはずだ。例えば理想気体なら、準静的断熱過程の諸関係 (Poisson の公式など) から、最終的な温度やピストンの位置が決まる。

では準静的でないときはどうなるか。最終的にIとIIの圧力が一致すること、エネルギーと体積が保存されていることは自明であるが、到達する平衡状態はいかなるものであるか？ 準静的でないのだから系内での運動エネルギーの散逸 (エントロピーの増大) が生じる。それがどこに行くかはさまざまであり、到達する平衡状態は $\mathcal{E}$ の中にある開集合を作る。最終状態が一義でないと熱力学が言うときには、その通り一義でないと考えるべきである。

²⁶¹ポリトロップ変化 (polytropic change): PV^n 一定の過程のこと。これは実際に生じるいろんな過程の近似として使われる。

17 混合エントロピー

17.1 復習: 開いた系, 閉じた系

今まで単純系であれ, 複合系であれ, 原則として, 普通の電磁気・力学的仕事と化学仕事を対等に扱ってきたが, しかし, 化学物質の量というのは, 特に化学反応がある場合, いろいろ面倒であることも知っている (第4章, 特に4.5).

系が物質のやりとりを環境とおこなわないとき, つまり物質座標を一定にできるとき, 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化学仕事 Z (4.11 では ζ) と呼ばれ²⁶², エネルギー保存則 (いわゆる第一法則 → 7.13) を

$$\Delta E = Q + W + Z \quad (17.1)$$

のように書いて開かれた系の熱力学を展開していくのが伝統である. つまり, 開かれた系では熱力学の‘第一法則’が上のように拡張された. 従来の熱力学の教科書では, この拡張をすれば後は何も新たな事実や議論を加えることなく開かれた系の熱力学が作れるような書き方がされている.

しかし, その場合でも, 少なくとも, 化学物質の出入りと化学反応があっても, それらが無い場合の理論が (17.1) の修正以外何もなしに通用することが経験事実によって裏打ちされていなくてはならない.

化学は一筋縄ではいかない. そこで, ここまで化学を逃げ回ってきた人のために化学物質を表現する座標の選択とその制御可能性を繰り返そう.

17.2 熱力学変数としての物質量

開放系でのエネルギーの保存則の成立 (17.1) はよいとして, 第二法則は化学反応があったり Z の項が存在するときも, 化学を無視する場合とまったく変更なしでいいのか? 熱力学はそもそもが熱と仕事の関係から始まったので, 普通の熱力学のテキストでは第二法則を説明するところで仕事や仕事座標についての言及はあるが, 物質量については通常開いた系を考えるまで触れられない.

ここで問題になっているのは仕事座標と物質座標は同じ性格の物理量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, 8.3²⁶³. では化学作用は熱力学

²⁶² 化学仕事 Z は従来質量作用と呼ばれてきたが, この言葉は意味不明なので本書では使わない.

²⁶³ より正確に言えば, 異なるエネルギーの加え方である.

的にどうなのだ？

仕事座標と物質座標が同じ性格の変数であることを言うためには、化学エネルギーと仕事エネルギーの相互変換の際に第二法則が主張するような制限がかからない [あるいは Clausius の言い方 (→A.11) を借りれば補償なしに相互変換できる] ことが実証されていないわけではない。

17.3 第二法則による制限がないとはどういうことか？

熱と仕事の関係は次のようにまとめられる: (他に変化を残さずに) 仕事 W を Mayer-Joule にしたがって (→7.13) 温度 T の熱 Q に定量的に変換したあと、その熱 Q を仕事に変えるには Carnot の言うごとく限界がある (図 17.1 I 左), つまり, Q から W は (世界に痕跡を残さずに) 復元できない. [Clausius の言う補償 (→A.11) に割かなければいけない熱があるためである. 図 17.1 I 右)]²⁶⁴

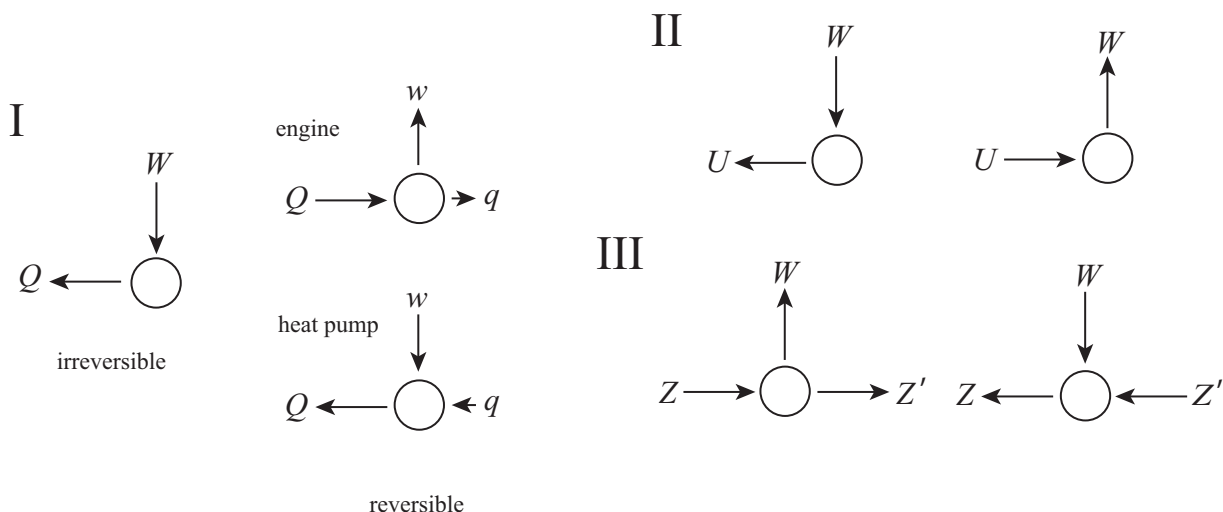


Figure 17.1: 第二法則によるありうる制限: $Q, q (< Q)$: 熱; $W, w (< W)$: 仕事; U : ポテンシャルエネルギー; Z, Z' : 化学作用あるいは化学エネルギー. どの場合でもマルで表されている装置の状態は過程の後で元の状態に戻らなくてはならない.

これと対照的に、力学的ポテンシャルエネルギー U 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). もし仕事ポテンシャルエネルギーに変換されると, 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元と等量の仕事 W に戻すことができる; これが「第二法則の課する

²⁶⁴ もちろん等温膨張を使って熱を 100 % 仕事に変えることはできるが, そのとき仕事をした系は元に戻らないから (→8.6), 「痕跡を残さずに」とはならない.

制約なしに」[つまり，Clausius の意味で補償なしに (→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²⁶⁵。

では化学エネルギー Z と仕事のエネルギー W の関係にはいかなる第二法則による制限があるのか，ないのか。化学物質によって担われている化学的エネルギーを他の形に変換するには，通常，物質の交換が要る。ここで図 17.1 の中の円は (エンジンとかモータに当たる) 変換器であるが，今の場合は例えば可逆電池であり W は電気エネルギーで，エネルギー Z は化学「燃料」の持つ化学エネルギー， Z' は「消費された残り滓」の持つ化学エネルギーである ($W = Z - Z'$)。

Z - W 間の相互変換にはいかなる補償も必要ないという事実を検証しなくてはならない: Z と Z' を入れ替えて，仕事 W を加えて元の「燃料」が，他になんの変化も残さずに，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か？

一番スマートなのは電気化学の実験，つまり電池を使うことだ。電気化学の重要性は実用の重要性もさることながら，基礎科学的な立場から見直されるべきである。

要するに，電池反応と電解反応の間の可逆的關係が化学的な仕事と通常の仕事の等価性を証明するのだ²⁶⁶ (しかし，→演 Ex.17.1)。

まとめると，Thomson の原理 (→8.6) も Planck の原理 (→8.5) も仕事座標や，仕事を物質座標や化学作用を含むもの，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²⁶⁷。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。本書ではすでにそのような形で第二法則などを書いてきた。

注意 通常のエンジンに見るように，化学エネルギーを機械エネルギーに変換する実用的な方法は長らく「燃やす」ことだった。つまり，化学熱力学を熱エネルギーに変換しそれを機械エネルギーに変えてきた。この変換以外に化学エネルギーを機械エネルギーに変換する手段がないと仮定すると化学熱力学はどうなるか考えてみよう (→演 Ex.17.1)。

17.4 なぜ従来の化学熱力学には問題があるか？

17.2 に述べた，従来の論理運びでは，化学作用を考慮しない体系をまず完成してお

²⁶⁵ もちろん経験的に検証されている。

²⁶⁶ A.16 ですで見たとように，歴史的には，第一法則の確立とこの事実の観察とは分かち難いように見える。

²⁶⁷ 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 → 演 Ex.17.1。なにしろ，化学反応にはいろんなものがあるのだから，どんな反応でも「公式見解」が正しいのか。著者は，深刻に，これを疑っている。十分一般的で精密な経験的証明は大抵の場合存在しないのではなかろうか。

いて、そこに化学を接木する、という方針である。これが許容されるためには、熱力学の基本原則、特に第二法則が化学反応を許容しなくてはならない。このためには、従来の第二法則の記述、定式化が化学反応の存在で修正されないことが要請されるはずだが、そうになってない。

熱力学空間が葉層に分解されることを言うには Planck の原理 (あるいは本質的にそれと等価な原理) が使われるから、化学反応をも取り扱うエンタロピーを構成するためには、われわれがすでにやったように (→8.5), それ相応に Planck の原理が改訂されていない。

17.5 選択的透過膜と化学仕事

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 25.2, 25.6 など参照)。これは系を取り囲む壁の性質を規定できると約束することでもある。これを可能にする理想化された装置が、選択的透過膜 *selectively permeable membrane* (簡単のためには *selective membrane*) である。この膜は指定された化学物質の組しか通さない。原理的にはそのある元素が同位体で置き換わったものや光学対掌体も必要とあれば区別できる。

ここでの選択的透過膜は「半透膜」と昔から呼ばれている概念で、4.13 に述べたように、物質の高精度分離過程をブラックボックスとして表現したものと考えべきである。区別できる物質は準静的に分離できる、という化学の原理 4.3 (I) の実体化が選択的透過膜なのだ。回路理論におけるオーム抵抗やジャイレータのような理想化された要素と考えるべきである。

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²⁶⁸系の内部エネルギーが μdN 変化するとき化学作用を

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

と書く²⁶⁹。 N は物質座標であり示量的な量である。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

$$dZ = \sum_i \mu_i dN_i. \quad (17.3)$$

²⁶⁸ そういう操作が実際に (原理的に) 可能であることは 4.13, 演 Ex.4.3 ですでに論じた。

²⁶⁹ dZ は dQ などと同様に、1-形式を表す記号として使われていて Z の微分という意味ではない。

と書く． μ_i を化学種 i の化学ポテンシャルと呼ぶ．言うまでもないが， N_i は示量変数である．

17.6 開かれた系の熱力学空間

閉じた系の熱力学空間は内部エネルギーと操作座標を合わせた熱力学座標で張られていた．17.2 に述べてあるように，熱力学的に，通常の機械仕事と物質が絡む化学仕事とは第二法則的にも等価とされる．

そこで一般的な Gibbs の関係 11.9 は

$$dE = TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \quad (17.4)$$

あるいはエントロピーを中心に考えれば

$$dS = \frac{1}{T}dE - \sum_i \frac{x_i}{T}dX_i - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (17.5)$$

と書ける．ただし，また同じ注意だが， dN_i は物質座標の変化であって，化学組成の実際の変化ではない．Gibbs の関係式はあくまで実験者の操作に即した式である．

17.7 化学ポテンシャル

ある系における化学種 i の化学ポテンシャル μ_i を決める原理的な方法 (操作的な定義とはいえ実用的だとは言わない) を図示しておこう (図 17.2)．

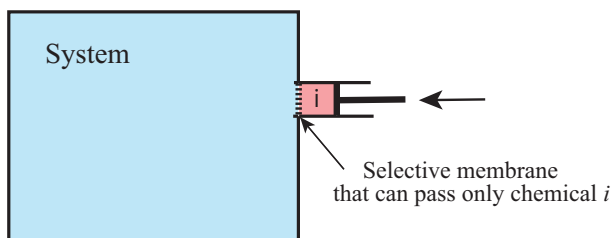


Figure 17.2: 化学ポテンシャルの操作的な定義，系は断熱されている

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²⁷⁰．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．

²⁷⁰ 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 (→16.6; 25.6 も参照)，

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は組み入っている (→ 演 [Ex.4.3](#))。これを避けるには、例えば等温過程を使うことだ。これは後で議論する (→ [18.1](#) 以下)。

17.8 Gibbs-Duhem の関係

$E = E(S, \{X_i\}, \{N_i\})$ は一次同次関数 (→ [3.6](#)) であるから ([3.5](#)) から

$$E = S \frac{\partial E}{\partial S} + \sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i} + \sum_i N_i \frac{\partial E}{\partial N_i} = ST + \sum_i X_i x_i + \sum_i N_i \mu_i. \quad (17.6)$$

上式の全微分を取ると

$$dE = TdS + SdT + \sum_i (x_i dX_i + X_i dx_i) + \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) \quad (17.7)$$

$$= \left[TdS + \sum_i x_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \right] + \left[SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i N_i d\mu_i \right] \quad (17.8)$$

であるが、Gibbs の関係 ([17.4](#)) があるので、

$$SdT + \sum_i X_i dx_i + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (17.9)$$

が得られる。これを Gibbs-Duhem の関係 *Gibbs-Duhem relation* という。もしも一種類の化学物質しかない場合は

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT - \sum_i \frac{X_i}{N}dx_i \quad (17.10)$$

が得られる。

17.9 理想気体の化学ポテンシャル

([17.10](#)) は理想気体については $PV = NRT$ ゆえ

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = -\frac{S}{N}dT + \frac{RT}{P}dP \quad (17.11)$$

となる。温度が一定であれば積分できて

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^\ominus) + RT \log \frac{P}{P^\ominus} \quad (17.12)$$

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，

$$\mu(T, P) = \mu^\ominus(T) + RT \log P \quad (17.13)$$

と書くことが多い²⁷¹．

17.10 Dalton の分圧の法則

異なった気体 1 と 2 をそれぞれモル数 N_1 , N_2 混合した気体の圧力は，理想気体と考えると，エネルギー的な相互作用はないので²⁷²その圧力は

$$P = (N_1 + N_2)RT/V \quad (17.14)$$

となる．Dalton はこの式を各気体の分圧 partial pressure

$$P_1 = N_1 RT/V, \quad (17.15)$$

$$P_2 = N_2 RT/V \quad (17.16)$$

の和として理解した．これを Dalton の分圧の法則 *law of partial pressures* と呼ぶ．気体 1 のモル分率 *x mole fraction* を

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (17.17)$$

と定義すれば，分圧は

$$P_1 = xP, \quad P_2 = (1 - x)P \quad (17.18)$$

と書くことができる．

17.11 撰択透過膜による分圧の理解

分圧は次のように理解することができる (図 17.3²⁷³)．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

²⁷¹基準量を決める標準状態の約束はのちに簡単な場合はまとめる (→25.14)．

²⁷²これは論証ではない．熱力学としては，Dalton の分圧の法則は経験則である．気体 1 と 2 が相互作用しないという主張から熱力学的な関係式が出せるか？

²⁷³これは化合物の準静的可逆分離混合の可能性という化学の基本的原理 4.3I の「視覚化」に過ぎないことに注意．

まる²⁷⁴。この容器は断熱されているとする。これらをそれぞれ体積 V に自由膨張させると、温度は変わらないので、Bでの圧力はそれぞれ 17.10 に出てきた P_1 と P_2 になる。この二つを‘重ね合わせると’ $B \rightarrow C \rightarrow D$ となる。気体 1 と 2 は相互作用しないのだから D の圧力は $P = P_1 + P_2$ になる。

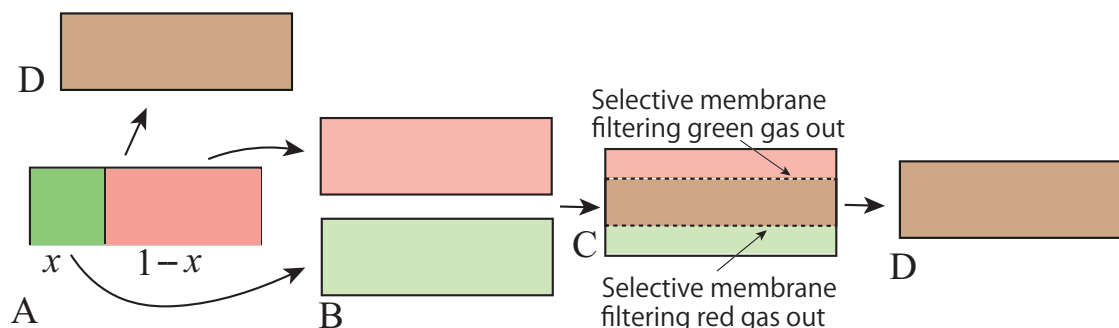


Figure 17.3: Dalton の分圧の法則

図 17.3 A: 成分気体 1 (緑), 2 (赤) それぞれのモル数を N_1, N_2 とするとその体積は $V_1 = xV$, $V_2 = (1-x)V$ となるので、合わせて体積 V の箱にきっちり収めることができる。ここで緑と赤の間の隔壁を除いて平衡になるのを待てば D の混合理想気体の実現する。温度は変わらない。

選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、 $B \rightarrow D$ の変化に仕事を加える必要はない。つまり内部エネルギーは全過程で一定である。

17.12 混合のエントロピー

図 17.3 で $A \rightarrow B$ と変化させると、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ でわかる通り、内部エネルギーは変化しない。しかし、物質を混ぜ合わせるとそれを元の成分に‘分けるのは大変’なので $A \rightarrow D$ は不可逆と普通考える。 $B \rightarrow C \rightarrow D$ 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。

²⁷⁴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。

理想気体のエントロピー (理想気体の基本方程式) は (11.20) に与えられている。断熱自由膨張は内部エネルギー，したがって温度を一定に保つので，基本方程式から理想気体 N モルの体積変化 $V \rightarrow V'$ についてエントロピーの変化は

$$S(V) = S(V') + NR \log \frac{V'}{V} \quad (17.19)$$

である。

そこで，気体 1, 2 それぞれについて

$$S_{1B} = S_{1A} - N_1 RT \log x, \quad (17.20)$$

$$S_{2B} = S_{2A} - N_2 RT \log(1 - x) \quad (17.21)$$

と与えられるので，全エントロピー変化は

$$\Delta S = -NR \{x \log x + (1 - x) \log(1 - x)\} \quad (17.22)$$

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 ($\rightarrow$ 演 Ex.17.2)。

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 $A \rightarrow D$ は不可逆と普通考える」と言いはしたものの，エントロピー変化の計算を見ると，その増加は混ぜることとまったく関係なく，ただ各物質が希釈される (あるいは膨張する) ことに由来していることがわかる。混合過程は準静的可逆に実行できるから不可逆の原因にはならないのだ。ある人々は拡散 (つまり，ある物質が別の物質の中を広がっていくこと) が非可逆性の原因であるというが，真空の中へ広がっていいのだから「拡散」も関係ない。ただの非可逆膨張が非可逆性の原因である。これは 4.3 (I) と無矛盾である。混合エントロピーという名前は悪い。

17.13 Raoult の法則と理想液体混合物

温度 T で液体 A と B の混合物を考える。これらの液体は純粋の時に温度 T においてそれぞれ蒸気圧 P_{A0} , P_{B0} をもつとする。Raoult は，多くの液体混合物で近似的に

A のモル分率が x の混合液体と平衡にある蒸気圧は A, B それぞれの分圧を $P_A = xP_{A0}$, $P_B = (1 - x)P_{B0}$ のように求めて加えたものになる。

ことを見出した。この経験則を Raoult の法則 *Raoult's law* という。ここで蒸気圧 *Vapor pressure* とは凝縮相 (液相や固相) と平衡にある気相の圧力のことである。

Raoult の法則が完璧に成り立つ液体混合物を理想混合液体 *ideal liquid mixture* と呼ぶ。

17.14 理想混合液体の成分の化学ポテンシャル

温度 T , 圧力 1 (atm) の純粋液体の化学ポテンシャルを $\mu_A^\ominus, \mu_B^\ominus$, 温度 T , 圧力 1 (atm) の気体の化学ポテンシャルを $\mu_{AG}^\ominus, \mu_{BG}^\ominus$ 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 (17.13) の形に書けるので, 液体とその飽和蒸気の平衡関係は 17.9 に見たように

$$\mu_A^\ominus = \mu_{AG}^\ominus + RT \log P_A, \quad (17.23)$$

$$\mu_B^\ominus = \mu_{BG}^\ominus + RT \log P_B \quad (17.24)$$

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, それが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,

$$\mu_A = \mu_{AG}^\ominus + RT \log(xP_A), \quad (17.25)$$

$$\mu_B = \mu_{BG}^\ominus + RT \log((1-x)P_B) \quad (17.26)$$

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

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \log x, \quad (17.27)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \log(1-x) \quad (17.28)$$

と与えられることとなる²⁷⁵.

17.15 理想液体の混合エントロピー

(17.6) から 2 成分流体については, 一般的に,

$$E = ST - PV + \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (17.29)$$

となる²⁷⁶.

$\mu_A N_A + \mu_B N_B$ の項は 17.14 で考えた 2 成分液体を混ぜる前について, $N = N_A + N_B$ と書くと

$$xN\mu_A^\ominus + (1-x)N\mu_B^\ominus. \quad (17.30)$$

²⁷⁵精密に言うと, 純粋の液体の化学ポテンシャルはそれぞれの蒸気圧のもとでの化学ポテンシャルでなくてはならない (→19.10) が, 普通の液体の化学ポテンシャルは圧力に敏感にはよらないので違いを無視する.

²⁷⁶この式には内部エネルギーの差や変化ではなく E そのものが現れている. エネルギーの原点は一般的に決める術はないからこのような式は意味がないのではないか? この心配は無用ではなく, 問題を考える際にはエネルギーをどこから測ったか首尾一貫していないといけない.

混合後は

$$xN[\mu_A^\ominus + RT \log x] + (1-x)N(\mu_B^\ominus + RT \log(1-x)). \quad (17.31)$$

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

$$T\Delta S = -\Delta(\mu_A N_A + \mu_B N_B) \quad (17.32)$$

となる。この右辺は、(17.30) と (17.31) を比べると、

$$\Delta S = -NR[x \log x + (1-x) \log x] \quad (17.33)$$

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 (17.22) とまったく同じである²⁷⁷。

17.16 相変化とエントロピー

相変化及びそれに関係した話は後でより詳しく取り扱うが (第23章)，ここでは液体の水が凍ったり，沸騰して蒸気になるような日常出会うような変化を考える。水を例に挙げるが，それが液体でない固体や気体の状態を取ることを，異なった相になる，という (→23.2)。液相の水とは水道の蛇口から流れ出るような液体の水のことであり，氷の状態を固相，蒸気の状態を気相という。相が変わることを相変化というが，水の場合，われわれが日常経験する圧力の近くでは，この3相は画然と区別でき，相変化温度 (融点，沸点) で別の相に転化する。その際融解熱や蒸発熱などと呼ばれる熱 (潜熱 *latent heat* と言われる) の吸収がある。

相 A が相 B に温度 T で準静的に変化するときの潜熱が L であるとする，相変化が $A \rightarrow B$ の場合，エントロピーの変化は

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{L}{T} \quad (17.34)$$

になる。

²⁷⁷したがって、「混ぜる」ことそのものによってエントロピーが増加しているわけではない，という事情は変わらないはずだ。

18 等温過程と Legendre-Fenchel 変換

18.1 等温系の熱力学

始めの平衡状態とそこ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 (→ 演 [Ex.18.1](#))。そもそも途中が平衡にある必要はないのだから、温度を云々すること自体無意味だ。しかし、実際に等温過程を実現する基本的な方法は、系をいつでも透熱壁 (→ [7.11](#)) を介してある温度 T の熱浴と接触させておくことである。この時始めと終わりの平衡状態が同じ温度 T であることは保証されている。もちろん、温度 T の熱浴と接触し続けていても途中がどうなっているかはわからない。

熱力学を使うためには始状態と終状態を準静的過程でつなぐ必要があるから、今の場合は、適当な可逆準静的等温過程を工夫して計算に使うのが都合がよい。等温過程で Gibbs の関係式 (→ [17.6](#)) がどうなるかまず考えよう。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だ。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²⁷⁸。等温準静的可逆過程では ([17.1](#)) から

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

であることに注意。

²⁷⁸以前は「Helmholtz 自由エネルギー」と呼ばれた。この名称は「状態を整えるために要する (実験者の自由にならない) エネルギーを差し引いた残り」という意味である。

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 は系外のある系が考えている系に可逆準静的にする仕事である.

ではこの系外からの仕事は系にとって可逆でなく系の中での散逸 ($\rightarrow$ 2.3) 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, 系外から加えられた 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, 系にある一定の変化 ΔA を引き起こすために必要な系外から加えられる仕事は, 可逆的に仕事を加えるときに最小ですむ, というのである.

系が外に仕事をするとき, 無駄なく (散逸なく可逆的に) それがなされれば最大の仕事を取り出されることになるだろう. これを最大仕事の原理 *maximum work principle* という. この場合 A は減るのだし, 系は仕事としてエネルギーを失うのだから, われわれの符号の規約では, ΔA も W もともに負である. ところで, (18.6) の議論は代数的なので, それはいつも成り立っているはずである. したがって

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

これが最大仕事の原理: 可逆的なときに最も多くの仕事を取り出すことができる, に他ならない.

質量作用 Z もある一般の場合には W を $W + Z$ に置き換えればいいだけである:

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

もしも, 仕事座標が変わらずに, 系に化学反応などが起こって化学エネルギーが取り出せる場合には (19.16) と同様に $|\Delta A| \geq |Z|$ が得られる. 電池から電氣的仕事をとり出す場合化学エネルギーが電氣的エネルギーとして取り出されるので Z についての最大原理は重要になる. しかし, 実用的には等温条件だけでなく一定圧力という条件も成り立っている場合が普通なので, 化学エネルギーについての最大原理は Gibbs エネルギーのところで考える ($\rightarrow$ 19.6).

18.3 Clausius の不等式と仕事原理

18.2 の仕事原理の導き方は、物理的にはいいかもしれないが、あまり論証という感じがしないという人には、次のような議論を提供しておこう．等温過程の実現のためには一定温度 T の熱浴と系が常に接していて全体として断熱系になっているとしてよい．もちろん途中で系が平衡状態にあるとは限らないからその温度が存在するとは限らない．Clausius の不等式 (→14.4; そこに現れる温度 T は熱浴の温度だったことを思い起こそう)．

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

に $Q = \Delta E - W - Z$ を使うと

$$T\Delta S = \Delta(TS) \geq \Delta E - W - Z \Rightarrow W + Z \geq \Delta(E - TS) = \Delta A. \quad (18.10)$$

これは (18.8) である．

18.4 Helmholtz エネルギー最小の原理²⁷⁹

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による一般仕事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．

ここで Δ は、初めの平衡状態が、エネルギー的な寄与のない操作 (例えば内部の拘束条件を減らしたりして) で実際に変化するときの変化を表す．(18.11) を Helmholtz エネルギー減少の原理 *principle of decrease of Helmholtz energy* と呼ぶ．もし (18.11) が生じないならば元の平衡状態は安定だったこととなる．

18.5 等温条件下での熱力学的変分

$(T, \mathbf{Y})$ 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 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系と温度がすべて等しく T である断片 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．

²⁷⁹ この事情は 12.11 で見たものと完全に並行である．

等温条件下で系は単純系かあるいは壁として内的拘束条件 (ただし壁はすべて透熱的であるとする) を課されてできている複合系かであるとしよう。そのある平衡状態に熱力学的変分を課すと、拘束条件を尊重する限り、Helmholtz エネルギー A の $\mathbf{Y}$ に関する凸関数性 ($\rightarrow$ 18.7 の (1)) 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。拘束撤廃が可能なときは δ が熱力学的変分を意味する場合にも、Helmholtz エネルギー減少の原理が

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

を可能にするかも知れず、そのときには、元の平衡系は拘束撤廃に対して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。

18.6 Legendre 変換

$E \rightarrow A = E - ST$ は Legendre 変換 *Legendre transformation* と呼ばれ、 E の独立変数を $S, \mathbf{Y}$ から $T, \mathbf{Y}$ に取り替える変換になっている [以下 $\sum x_i dX_i$ などをシンボリックに xdX などと簡略に書いておくこととする; 特に物質座標を N と書いても一成分とは限らない]。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、上式中の T は勝手に選ばれているのではなく $E(S, \mathbf{Y})$ で決まる (E は S でいつでも連続微分可能である $\rightarrow$ 13.9; 13.7 も参照)

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

である。

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。

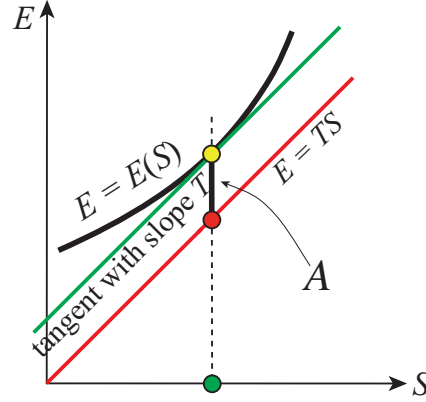


Figure 18.1: Legendre 変換

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 $\mathbf{Y}$ を一定に保った条件のもとで最小値を探すことを表すことにする. こう書くと, E が S で微分可能だから, 極値条件は確かに

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} - T = 0 \quad (18.18)$$

になっていて (18.16) を与えるから, (18.17) は Legendre 変換と一致することがわかる.

(18.17) を

$$-A = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})]. \quad (18.19)$$

と書くと、 E は凸関数であるから、これは凸解析における (部分) Legendre-Fenchel 変換 (*partial Legendre-Fenchel transformation*) (→18.7, 18.8) 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)²⁸⁰。

18.7 Legendre-Fenchel 変換

凸関数 $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ (→13.2) に対して²⁸¹

$$f^*(x) = \sup_y [x \cdot y - f(y)] \quad (18.20)$$

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 (→ 演 Ex.18.2)]。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、18.6 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 →18.10]
- (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 →18.11]

18.8 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 (→18.6), $E \rightarrow -A$ 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 18.7 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:

$$f^*(x, z) = \sup_y [x \cdot y - f(y, z)]. \quad (18.21)$$

²⁸⁰すぐ後で見ると、Legendre-Fenchel 変換では逆変換で元の関数 (今の場合は A から E) が復元されるが、この場合微分可能性を仮定するとそれができなくなってしまう。

²⁸¹以下、特に本項目では、数学的な議論において凸関数の定義域を、論理的簡明さのために、全空間に広げる。つまり、凸関数 f がある凸集合 C を普通の意味の定義域とすると、 C の外で $f = +\infty$ と約束することで f の定義域を全空間に広げる。これは凸解析では標準的な凸関数の定義である。

その逆変換は

$$f(y, z) = \sup_x [z \cdot y - f^*(x, z)]. \quad (18.22)$$

$E \rightarrow -A$ 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) と逆であることに注意．つまり， $-A$ は T については (各 $\mathbf{Y}$ で) 凸関数であるが， $\mathbf{Y}$ については (凸関数にマイナスをつけてひっくり返しているの) (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．

18.9 Legendre-Fenchel 変換の基本と E - A 関係 まとめ

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).

$$-A = E^* \quad (18.23)$$

(2) A を知っていれば E を完全に復元できる:

$$(-A)^* = E^{**} = E. \quad (18.24)$$

もう少しあらわに書くと，これは

$$E = \sup_T [\mathbf{Y} \cdot TS - (-A)] = \sup_T [\mathbf{Y} \cdot TS + A] \quad (18.25)$$

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 ($\rightarrow$ 18.12). それからえられる Helmholtz エネルギー A から (18.25) 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だ．

注意 (18.20) にある符号の取り方が数学的な正式の書き方である．しかし，(18.17) や (18.19) にある熱力学により都合のよい式では符号が違ったり $\sup/\inf$ が取り代わっ

たりしている．逆変換 (18.25) でも符号が変わっている．少し考えればいいのだが，筆者はできるだけものを憶えたくないし考えたくもないので (18.20) にある規約に固執する．逆変換もまったく同じ形をしている．そこで，読者にも Legendre-Fenchel 変換の定義は凸関数についての (18.20) であると憶えることを薦める²⁸²．

18.10 凸関数の共役関数は凸関数である

以下の計算が示すように， f^* が (18.20) で定義されていれば， f が凸関数であろうがなかろうが， f^* は Jensen の不等式 (→13.3) を満足するから凸関数である．

任意の $\lambda \in [0, 1]$ をとって

$$\begin{aligned}
 \lambda f^*(x_1^*) + (1 - \lambda) f^*(x_2^*) &= \lambda \sup_{x_1} [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) \sup_{x_2} [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \\
 &= \sup_{x_1, x_2} \{ \lambda [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \} \\
 &\geq \sup_{x_1 = x_2} \{ \lambda [x_1 \cdot x_1^* - f(x_1)] + (1 - \lambda) [x_2 \cdot x_2^* - f(x_2)] \} \\
 &= \sup_x \{ \lambda [x \cdot x_1^* - f(x)] + (1 - \lambda) [x \cdot x_2^* - f(x)] \} \\
 &= \sup_x [x \cdot (\lambda x_1^* + (1 - \lambda) x_2^*) - f(x)] \\
 &= f^*(\lambda x_1^* + (1 - \lambda) x_2^*).
 \end{aligned} \tag{18.26}$$

したがって， f^* は f の性質に関わらず凸関数である．特に，凸関数の共役関数は凸関数である．

18.11 $f^{**} = f$ 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

$$f^*(x) \geq x \cdot y - f(y) \tag{18.27}$$

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²⁸³．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：

$$f(y) \geq x \cdot y - f^*(x) \Rightarrow f(y) = \sup_x [x \cdot y - f^*(x)]. \tag{18.28}$$

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

18.12 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

²⁸² 古典力学における Hamiltonian と Lagrangian の関係はまさにこの形に書かれていることを思い起こそう．

²⁸³ 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有用で，これはこの節の付録 C に説明されている (→C.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．18.10 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．

$E = E(S, \mathbf{Y})$ 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。18.6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

$$E = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} = A + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}} = \left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T} \right)_{\mathbf{Y}}. \quad (18.29)$$

これはそもそもは Gibbs エネルギーについての公式 (19.7) を焼き直したものである。物質的に閉じているので、 $\sum \mu dN = 0$ である (が化学組成は一定とは限らない)。

ただし、逆変換 $E = (-A)^*$ ((18.25)) では A の微分可能性を要求しないので、この方が一般的である。

C 補講：Legendre-Fenchel 変換の幾何学的意味

C.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²⁸⁴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

$$f(x) \geq x \cdot b - \beta \quad (\text{C.1})$$

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。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 C.1 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 ($\rightarrow$ C.2)。これが Legendre-Fenchel 変換 18.7 の本質である。

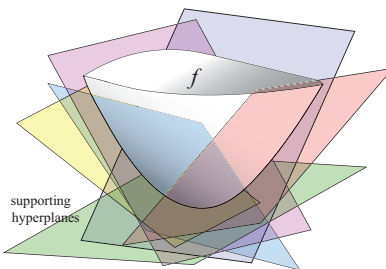


Figure C.1: f の支持超平面の例

C.2 支持超平面集合からの凸関数の再構成

これは直感的には図 C.1 から明らかだろう。そこで数学的な証明は演 Ex.18.4 でしよう。

C.3 勾配不等式

f を凸関数とする。 $\forall z$ についてベクトル x^* が

$$f(z) \geq f(x) + x^* \cdot (z - x) \quad (\text{C.2})$$

²⁸⁴ これでは一般の凸領域 C 上で定義された凸関数一般の話ではないではないかと思うかもしれないが、13.2 の脚注にあるように、そしてすでに Legendre-Fenchel 変換の定義 18.7 の脚注で述べたように、凸関数の定義は空間全体に上げられるので (広げて考えるのが数学的には標準的なので)、完全に一般的な話である。

を満足するとき, x^* を x における f の劣勾配 *subgradient* という. そして不等式 (C.2) を劣勾配不等式 *subgradient inequality* という (図 C.2 参照).

$$\partial f(x) = \{x^* \mid f(z) \geq f(x) + x^* \cdot (z - x) \text{ for } \forall z\}, \quad (\text{C.3})$$

は凸集合であり (→ 演 Ex.18.5), $\partial f(x)$ は x における f の劣微分 *subdifferential* と呼ばれる.

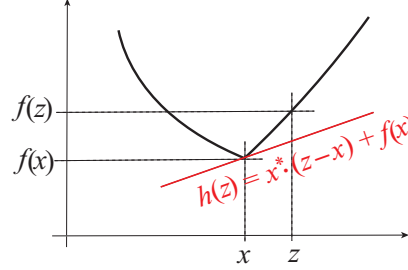


Figure C.2: 劣勾配 x^* と劣勾配不等式の絵解

この不等式が意味することは図 C.2 中の赤い直線に対応しているアフィン関数

$$h(z) = x^* \cdot (z - x) + f(x) \quad (\text{C.4})$$

が点 $(x, f(x))$ における $\text{epi} f$ の支持超平面 (→ C.1) を表すということだ.

もしも f が x で微分可能でないならばそこの劣勾配は一義的でない. つまり, 劣微分 $\partial f(x)$ (C.3) は一点より多くの点からなる.

もしも f が x で微分可能ならば, (C.2) は

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

となる. これを勾配不等式 *gradient inequality* と呼ぶことにしよう.

C.4 勾配不等式の結果

凸関数 f が x 及び x' で微分可能ならば, この二点 x, x' について (C.5) を書くと, 任意の点 z について

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

$$f(z) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (z - x') \quad (\text{C.7})$$

だから

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

$$f(x) \geq f(x') + \nabla f(x') \cdot (x - x') \Rightarrow f(x) - f(x') \geq \nabla f(x') \cdot (x - x'). \quad (\text{C.9})$$

この二つの式を加えると

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

つまり,

$$(\nabla f(x) - \nabla f(x')) \cdot (x - x') \geq 0 \quad (\text{C.11})$$

が得られる.

例えば, これを内部エネルギー E に適用すると熱力学空間の任意の二点の間の熱力学量の差についての不等式

$$\Delta S \Delta T + \sum \Delta x_i \Delta X_i + \sum \Delta \mu_i \Delta N_i \geq 0 \quad (\text{C.12})$$

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。この条件下で 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だ (注意 → 演 Ex.19.1)。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 (→18.7, 18.8):

$$-G = \sup_{S,V} |_{\mathbf{Y} \setminus V} [TS + (-P)V - E]. \quad (19.3)$$

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 (→18.7) 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²⁸⁵、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 (→18.9(2)) 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

18.8 で注意したように、 $T, \mathbf{X}, \mathbf{N}$ すべての多変数関数として A は凸関数でも凹関数でもない。その構成から G についても似たような注意が必要である。 $-G$ は T, P

²⁸⁵ 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 (→18.8)。

の関数として凸関数，つまり G は V 以外の仕事座標と物質量を固定したとき T, P の関数としては二変数の凹関数で， T, P を固定したときは V 以外の仕事座標と物質量の多変数関数として凸関数である．もちろん $T, P, \mathbf{Y} \setminus V$ すべての関数として G は凸でも凹でもない．

19.3 エンタルピー

19.1 の Legendre-Fenchel 変換は始めに V についての変換，ついで S についての変換と二段階の変換として理解できる：

$$-H = \sup_V |_{S, \mathbf{Y} \setminus V} [-PV - E], \quad (19.5)$$

$$-G = \sup_T |_{P, \mathbf{Y} \setminus V} [TS - H]. \quad (19.6)$$

これをまとめると (19.3) になる． H はエンタルピー *enthalpy* と呼ばれる．これから内部エネルギーは逆変換で復元できるのでこれも熱力学的に完全な関数 18.12 である．等圧条件下で体積変化による仕事によるエネルギーの出入りを度外視した残りのエネルギー変化が ΔH である．これは，普通の実験室での化学反応であれば反応熱 *reaction heat* ($\rightarrow$ 25.13) として吸収される熱量に相当する．

(19.6) と (18.19) を比べると (18.29) に対応した式

$$H = \left(\frac{\partial G/T}{\partial 1/T} \right)_{P, \mathbf{Y} \setminus V} \quad (19.7)$$

が得られる．これを普通 Gibbs-Helmholtz の式 *Gibbs-Helmholtz equation* といい，実験的に求まった反応熱から Gibbs エネルギーを計算するのに使われる ($\rightarrow$ 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ことになる．

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.8)$$

だから，等温等圧条件下では

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i \quad (19.9)$$

となる．したがって，等温等圧条件下で化学物質を図 17.2 に準じて加えれば，それに必要な仕事 $\mu_i dN_i$ から直接的に対応した化学ポテンシャルが得られるはずである．

ただし、得られる化学ポテンシャルは、17.7 で説明した場合と違って、独立変数は T , P , および V 抜きの操作座標である。

dN_i の意味は (→4.5) 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 (→4.3 (ii)).

19.5 閉じた系の化学組成

dN_i を加える前の系の平衡状態の化学組成座標が $\tilde{N}$ であったとすると、 dN_i が加えられたことによって、化学組成は変化する。その量を $d\tilde{N} = \{d\tilde{N}_i\}$ 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²⁸⁶。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:²⁸⁷

$$\mu_i dN_i = \sum_j \mu_j d\tilde{N}_j. \quad (19.11)$$

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:

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

したがって、特に、化学反応が閉じた系内部で生じるとしても、

$$0 = \boldsymbol{\mu} \cdot d\tilde{\mathbf{N}} \quad (19.13)$$

でなくてはならない²⁸⁸。これは、後に見るように (→19.8), 化学反応の平衡条件であるが²⁸⁹, 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 章以下で扱う)。

²⁸⁶これを最も直接的に理解する方法は物質座標を $d\tilde{N}$ だけ変化させることで、つまりこれだけの化合物を外から加えることで、同じ結果が得られることに気がつくことだ。もちろん取り立てて化学反応は起こらない。

²⁸⁷熱力学で考える混合物はいつでも平衡混合物なので、第 i 化合物 dN_i を可逆準静的に加えれば、直ちに平衡混合物 $\{d\tilde{N}_i\}$ に変わるが自由エネルギーに変化はない。

²⁸⁸これからわかるように、Kirkwood と Oppenheim の教科書に指摘されているように、系が閉じていれば化学ポテンシャルが Gibbs の関係に現れることはない。

²⁸⁹なぜなら、熱力学で扱う状態は平衡状態だけだからだ。

19.6 等温等圧条件下で準静的でない過程: 化学仕事の原理

体積仕事以外の仕事の交換がない系を考えよう. 等温等圧条件下で可逆なら (19.9), つまり

$$\Delta G = Z \quad (19.14)$$

である. ここに Z は系に外界が準静可逆的に与えた化学エネルギーである.

もしも化学エネルギーが可逆に供給されず (系内での) 散逸 ($\rightarrow$ 2.3) を含むとどうなるか? 体積仕事によっても散逸はありうるが, それも熱浴へと逃げていく. 可逆な体積仕事は環境との間で帳消しになっているので, 残る効果は加えられた化学仕事²⁹⁰が全部は系のエネルギーにならないということだ:

$$\Delta G \leq Z. \quad (19.15)$$

これを最小化学仕事の原理 *principle of minimum chemical work* という²⁹⁰. ΔG を供給するための最小の化学仕事は可逆のときに実現しその量は (19.14) で与えられる.

逆に系が外界に化学仕事をするときには (つまり, $Z < 0$ のときには) 18.2 と類似の議論で

$$|\Delta G| \geq |Z| \quad (19.16)$$

がえられる. これは化学仕事最大の原理である: 可逆過程で系から最大の仕事 (つまり, $|\Delta G|$) が取り出せる.

19.7 Gibbs エネルギー最小の原理と熱力学変分

$\mathbf{Y}'$ を $\mathbf{Y}$ から V を除いたすべての操作座標とすると, $(T, P, \mathbf{Y}')$ の関数 $J(T, P, \mathbf{Y}')$ の等温等圧条件下の熱力学的変分に対応した変化分 δJ は次のように計算される:

$$\delta J(T, P, \mathbf{Y}') = \sum_{i \in \mathcal{P}} J(T, P, \mathbf{Y}'_i) - J(T, P, \mathbf{Y}'). \quad (19.17)$$

ここで分割 $\mathcal{P} = \{i\}$ は元の系の T, P 一定の断片 i への分割で $\mathbf{Y}' = \sum_{i \in \mathcal{P}} \mathbf{Y}'_i$ を満たすような示量量の配分で定義される.

系は単純系かあるいは壁として内的拘束条件 (ただし壁はすべて透熱的で等圧条件を満たすようなものであるとする) を課されてできている複合系かであるとしよう.

²⁹⁰ 最小仕事の原理 18.2 の場合同様, Clausius の不等式を使って導ける ($\rightarrow$ 18.3).

そのある平衡状態に熱力学的変分を課すと、拘束条件を尊重する限り、Gibbs エネルギー G の $\mathbf{Y}'$ に関する凸関数性 (→19.1) によって、いつも

$$\delta G \geq 0 \quad (19.18)$$

が成立する。これは等温等圧条件下で平衡状態の普遍的な性質である。

複合系の場合に、熱力学的変分がその内的拘束を課している壁を尊重しないときには、拘束条件を取り払うような変分も許容されるので、 δG の符号は確定しないから

$$\delta G < 0 \quad (19.19)$$

となることが可能で、そのときは、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。つまり、等温等圧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。これを Gibbs エネルギー減少の原理 *principle of decrease of Gibbs energy* という。

この見地からは (19.18) 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、等温等圧条件下である状態の Gibbs エネルギーが最小になっていればその状態は平衡状態であることがわかる。これを Gibbs エネルギーの最小の原理 *principle of minimum Gibbs energy* と呼ぶ。

19.8 化学平衡の条件

一定温度圧力の閉じた系での化学反応を考えよう。熱力学なので最初の状態も最終的状态も化学平衡になくても構わない。もしも内的拘束条件のない様な単純系ならば、(19.18) に見たように、熱力学的摂動では必ず Gibbs エネルギーが増加するので、

$$\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \cdot d\tilde{\mathbf{N}} = 0 \quad (19.20)$$

が平衡条件である。より丁寧に書くと次のようになる。

最初の状態と最終的状态が異なるためには、共に平衡状態でしかも異なっていないから、少なくとも最初の状態は複合状態で、例えば内的拘束条件で反応が生じない場合である²⁹¹。そこで拘束を緩める。反応が進行するならば 19.7 で見たように、(19.19) となる。この場合、化学平衡に達するときは Gibbs エネルギー

²⁹¹ 普通の教科書では単純系で「負触媒」を使うのだろうが、そもそも「負触媒」という言葉は自己矛盾語 (oxymoron) であることを認識しなくてはならない。25.5 の注意参照。

が最小になるはずである。したがって、最終状態でいかなる化学組成座標の変分についても (19.18), つまり,

$$\mu \cdot \delta \tilde{N} \geq 0 \quad (19.21)$$

が成り立ち、平衡組成は上の式の等号が与えることになる²⁹²。

19.9 温度圧力一定の条件の下での相平衡

純粋の物質の異なった二相が共存しているときは (ちょうど氷の浮いた水のように), 界面で接している二つの相 A と B をその物質を自由に交換できる壁で接した二つの異なった系 A, B と解釈することができる。温度 T と圧 P 一定の条件下でこの二つの系が平衡にある条件は Gibbs エネルギーが最小になることである (→19.7)。全系の Gibbs エネルギー G は A, B それぞれの Gibbs エネルギーの和なので N' が相 B に含まれるモル数とすると

$$G_{A+B}(T, P, N) = G_A(T, P, N - N') + G_B(T, P, N'). \quad (19.22)$$

これを N' で偏微分すれば

$$-\mu_A + \mu_B = 0. \quad (19.23)$$

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。

19.10 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を持つ系でモル体積 V/N を v , モルエントロピー S/N を s と書くと, (17.10) は

$$d\mu = v dP - s dT \quad (19.24)$$

と書くことができる。

Δ が相 A→B での変化を表すとしよう。図 19.1 の白矢印つまり相共存線にそって dT , dP を取ると, (19.24) から $d\Delta\mu = 0$ なので, $\Delta v = v_B - v_A$, $\Delta s = s_B - s_A$ と書いて

$$\Delta v dP = \Delta s dT. \quad (19.25)$$

²⁹²これは、化学熱力学が教える標準的な結果である。だがしかし、標準的な化学熱力学の教科書では化学反応があるとエントロピーさえ考えることができないから、もちろん Gibbs エネルギーなど定義すらできず、この「標準的結果」は導くことのできた結果でないことを銘記すべきである。Helmholtz が唱道した力学的世界観 (→A.17) の元では化学反応は単なる力学変化であるから形式的には問題なく導かれる結果ではある。

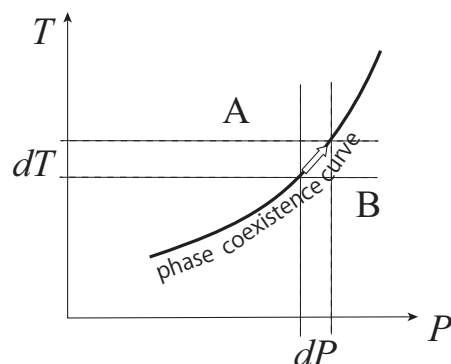


Figure 19.1: 二相共存曲線に沿って圧力を少し変えると共存温度はどう変わるか: 白矢印の傾きが知りたい.

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:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (19.26)$$

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 (17.34) から (19.26) は

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{共存}} = \frac{Q}{T\Delta v} \quad (19.27)$$

と書き直せる. 上の計算で B が凝縮相 (液相や固相) で A が気相なら P は温度 T でこの物質の蒸気圧である (→ 演 Ex.19.4).

19.11 理想希薄混合物

17.14 では Dalton の法則 (→17.10) と Raoult の法則 (→17.13) という経験則に基づいて任意の割合の液体の理想的な混合物を考えた. Dalton の法則はまだいいが, Raoult の法則が任意の割合の混合物に成立する場合は実は稀である. しかし, モル分率 x が 0 か 1 に近いときはかなり正確であることが知られている. したがって, 理想混合状態の化学ポテンシャルの式 (17.27) および (17.28) は x の小さなときにはかなりよい近似であるといってよい. これらの式が成立するとき, この混合物を理想希薄混合物 *ideal dilute mixture* と呼ぶ.

ある気体がある液体に少ししか溶解しないときその液体の中での気体成分のモル分率 x が気体の圧力に比例するという法則 (Henry の法則 *Henry's law*) は Dalton の法則を認めれば Raoult の法則から出るが, Raoult の法則よりもはるかに多くの系で成り立つ.

19.12 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 (17.28) を参考にして (ここでは圧力 P を変えないので書かない)、つまり、考えている溶液を理想希薄混合物 ($\rightarrow$ 19.11) とみなせるとして、

$$\mu_L(T) = \mu_L^\ominus(T) + RT \log(1 - x) \quad (19.28)$$

と書ける。ここで $\mu_L^\ominus(T)$ は B でできた純粋液体の化学ポテンシャルである²⁹³。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、19.9 ですで見たとように、

$$\mu_L^\ominus(T_m) = \mu_S^\ominus(T_m). \quad (19.29)$$

融解によってできた液体に不純物が混じると融点が下がる: $T_m \rightarrow T_m - \Delta T$ (凝固点降下 *melting point depression*)。このときこの温度の結晶と平衡にあるのは不純物 A を含んだ液体でありその化学ポテンシャルは (19.28) なので平衡条件は

$$\mu_S^\ominus(T_m - \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_m - \Delta T) + R(T_m - \Delta T) \log(1 - x). \quad (19.30)$$

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)

$$\frac{\partial}{\partial T_m} [\mu_S^\ominus(T_m) - \mu_L^\ominus(T_m)] \Delta T = RT_m x \quad (19.31)$$

が得られる。ここで L は融解熱 ($\rightarrow$ 17.16) である。 μ の偏微分は (17.10) から、

$$[s_L(T_m) - s_S(T_m)] \Delta T = \frac{L}{T_m} \Delta T = RT_m x \quad (19.32)$$

なので融解点が降下する程度 ΔT は、

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{L} x. \quad (19.33)$$

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 (19.33) から期待されたよりさらに

²⁹³ この章では $\ominus$ は純粋物質を意味する。

降下することになる．これは電解質が水の中でイオンに電解する証拠を与えるともみなせるので，歴史的に重要である (cf. 26.2).

気化することのほとんどない物質を液体に溶解すれば，その沸点 T_b が ΔT だけ上昇し，新たな沸点で純粋の液体の蒸気と不純物が x モル分率入った液体とが化学平衡にあることとなる．上と平行な議論が出来る (→ 演 Ex.19.3).

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，(19.28) 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).

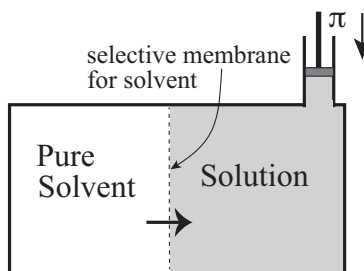


Figure 19.2: 水平の矢印は溶媒分子が侵入する傾向を表す.

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

$$\mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P + \pi, T) + RT \log(1 - x) = \mu_{\text{solv}}^{\ominus}(P, T) \quad (19.34)$$

であるから (19.30) の Taylor 展開と同様にして van't Hoff の法則 *van't Hoff's law*

$$-v\pi = -RTx \Rightarrow \pi = nRT \quad (19.35)$$

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 $x/v = n$ となる．

19.14 束一的性質

Raoult の法則 (→17.13)), Henry の法則 (→19.11), 融点降下 (→19.12), 沸点上昇

(→ 演 **Ex.19.3**), van't Hoff の法則 (→ **19.13**) はすべて溶質の個性にはよらず化学ポテンシャルの中の $\log x$ か $\log(1-x)$ 項のせい (つまりモル比のせい) であるので, ひとくくりにして考えることができる, というわけでこれらの現象は束一的性質 (*colligative properties*; 一絡げに理解できる性質という意味) と言われる.

20 ヤコビアンを活用

20.1 内部エネルギーの強微分可能性, 復習

内部エネルギーはエントロピーと仕事及び物質座標の関数として, 連続強微分可能な凸関数であることを見た (13.9). したがって

$$dE = TdS + \sum x_i dX_i + \sum \mu_i dN_i \quad (20.1)$$

は完全微分であり, E の凸関数性から, T , x_i 及び μ_i はエントロピーと仕事及び物質座標の関数として (Lipshitz) 連続である ($\rightarrow$ 13.4). 熱力学だけからはこれ以上の内部エネルギーの滑らかさ, 例えば温度の熱力学座標による微分可能性などを言うことはできない.

しかし, 経験的には, 相変化がない限り, かなり高階の偏微分可能性が成立しているようである ($\rightarrow$ 演 Ex.20.1). そこでここでは内部エネルギーが二階連続微分可能性 (C^2 性) を持つことを仮定して, その帰結 (第 22 章) を調べる準備をしておく.

偏微分係数の熱力学における記法について不慣れな人は 9.2 参照.

20.2 Legendre-Fenchel 変換と変数変換

Legendre-Fenchel 変換 ($\rightarrow$ 18.7) によって, 得られる完全な熱力学関数 ($\rightarrow$ 18.12) の独立変数は示量変数とは限らないので, もしも系の熱力学空間の次元が $\mathcal{D}$ ならば, $\mathcal{D}$ 個の熱力学変数の組を別の $\mathcal{D}$ 個の熱力学変数の組に変換する必要がしばしば生じる. 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 (必ずしも熱力学座標でない) 熱力学量で自由に微分した結果が計算できるという.

注意 この項目から 20.8 まで, および 20.11 (i), (ii) 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. さらに, 大文字 (resp., 小文字) が示量量 (resp. 示強量) を表すわけでもない.

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.

ここで, 変数変換 $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{X}$ は ‘微分同相写像 diffeomorphism を与えるようなもの’

とする²⁹⁴。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とする。

f を $\mathbf{x}$ の関数とみなして微分の連鎖律 chain rule を使う：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\right)_{x_i^c} \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right)_{X_j^c}. \quad (20.2)$$

ここで上付き c は独立変数の組の中からそれがついている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

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} = \left(\left(\frac{\partial}{\partial X_1}\right)_{X_1^c}, \dots, \left(\frac{\partial}{\partial X_n}\right)_{X_n^c} \right)^t \quad (20.3)$$

などを定義すると (20.2) は

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \frac{\partial f}{\partial \mathbf{X}} \quad (20.4)$$

と書くことができる．ここで第 (i, j) 成分が $\partial X_j / \partial x_i$ であるような次の $n \times n$ 行列を導入した：

$$\left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] = \text{matr} \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right) \quad (20.5)$$

$$= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} & \cdots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_1}\right)_{x_1^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} & \ddots & \cdots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_2}\right)_{x_2^c} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} & \ddots & \ddots & \ddots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_3}\right)_{x_3^c} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} & \cdots & \cdots & \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)_{x_n^c} \end{pmatrix}. \quad (20.6)$$

ここでさらに $\mathbf{x}$ への別の n 個の変数 $a_1, \dots, a_n$ ($\mathbf{a}$ とまとめて書く) からの微分同相写像を続けて施す (つまり $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{X}$) ことにすれば

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

²⁹⁴つまり、「滑らか」でしかも各点 $\mathbf{x}$ の周りの n -小立方体を，写される行先の点 $\mathbf{X}$ の周りにあるつぶれていない (つまり， n -体積が正の) n -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。

と書くことができ偏微分の変換はちょうど行列の掛け算

$$\left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{a}} \right] = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{a}} \right] \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right] \quad (20.8)$$

で書けることがわかる．[二変数の場合に一度くらい手を動かして確認することを勧める．]

20.4 ヤコビアン: Jacobi 行列式

(20.6) で導入した行列 (Jacobi 行列と呼ばれる) の行列式をヤコビアン *Jacobian* とい、次の記法を使う:

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \equiv \frac{\partial(\mathbf{X})}{\partial(\mathbf{x})} = \det \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right) = \det \left(\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_i^c} \right). \quad (20.9)$$

この式では上に並んでいるのが従属変数の組 (行列式の‘列’に対応) で下に並んでいるのが独立変数の組 (‘行’に対応) であると解釈する ($\rightarrow$ (20.6)).

特に、変数が二個の場合は

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \\ \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \quad (20.10)$$

である．

20.5 ヤコビアンによる偏微分係数の表現

ヤコビアンの表現では下に並んでいる変数が独立変数なので、 F を $\mathbf{x}$ の関数とするとき

$$\frac{\partial(F, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_1^c} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_2^c} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_3} \right)_{x_3^c} & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & 1 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_n} \right)_{x_n^c} & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_1^c}. \quad (20.11)$$

特に、二変数の場合は

$$\frac{\partial(F, y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y & 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y. \quad (20.12)$$

さらに、たくさん変数がある場合でも、とりわけその中のある二つの変数を中心に考察したいときには、(20.11)の構造から推測できるように、他の変数はないものと考えて式の変形をやって構わない。

20.6 ヤコビアンが行列式であることから来る計算規則

ヤコビアンを活用するには簡単な計算規則を(20.11にまとめてあるように)いくつか憶えておくだけでいいが、そのうちのいくつかはヤコビアンが行列式であることから直ちに成り立つ規則で、憶えるまでもない。

行列式では、二つの行あるいは列を入れ替えると符号が変わる。ヤコビアンの定義式(20.9)から、二つの従属変数あるいは独立変数の順序を入れ替えるとヤコビアンは符号を変える。特に二変数の場合にあらわに書けば

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)}. \quad (20.13)$$

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

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

20.7 ヤコビアンについての連鎖律

(20.8)の行列式を作れば

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}. \quad (20.15)$$

であるが行列式はただの数なので可換で

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)} = \frac{\partial(X_1, \dots, X_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(a_1, \dots, a_n)}. \quad (20.16)$$

とも書ける。

上記の関係は、分子、分母に同じものがあるときは払って(通分して)関係を簡略

にできるという，代数的関係になっていることに注意．ヤコビアンを使った計算では微分解析が形式的に代数になるのだ．熱力学においては，このような形式的計算を自由に行なって足を踏み外すことはまずない．形式的計算のルールを，二変数の場合に例示すれば次のようになる；まず‘分数’の上下を分離して，空いたところに同じ‘因子’を挿入すればいい：

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.17)$$

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．実例参照 [20.8](#) および次章．

20.8 連鎖律から得られる基本的な結果

X, Y が独立に変化できる熱力学量であるとする，自明に

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

であるが，これに (20.17) を使うと

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

つまり，

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} = 1 \bigg/ \frac{\partial(A, B)}{\partial(X, Y)}. \quad (20.20)$$

これとヤコビアンによる偏微分係数の表現 (→[20.5](#)) を組み合わせると，例えば

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = 1 \bigg/ \frac{\partial(x, Y)}{\partial(X, Y)} \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y = 1 \bigg/ \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_Y \quad (20.21)$$

この関係は，このように代数的に導くと自明な関係に見えるが，実は左辺では X, Y は x と $Y(x, y)$ の関数と考えられ $Y(x, y)$ を止めて x で微分しているのに対して，右辺では， x, y が X, Y の関数と考えられ， Y を止めて X で微分しているので，解析的にはかなり自明でない．例としては (比熱 C_V については →[14.6](#))

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 1 \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V}. \quad (20.22)$$

代数的計算がいいのだから次のようなこともできる.

$$\frac{\partial(x, X)}{\partial(y, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(y, X)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(y, X)} = \frac{\partial(x, X)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(y, X)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} \bigg/ \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.23)$$

偏微分係数に翻訳すれば

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \bigg/ \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \quad (20.24)$$

$x = P$, $y = T$, $X = V$ と置くと

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

ここで α は等圧熱膨張係数 isobaric thermal expansion coefficient, κ は等温圧縮率 isothermal compressibility である:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (20.26)$$

(20.25) は熱力学の正しさを経験的に確認するために使うことができる.

20.9 Maxwell の関係

9.6 は E の二階混合偏微係数が連続ならば, 結果は偏微分の順序によらないことを教える. つまり, Y_i で一般にエントロピーと仕事及び物質座標のどれかを表すときに²⁹⁵

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Y_i \partial Y_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial Y_j \partial Y_i}. \quad (20.27)$$

つまり,

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_j^c} = \left(\frac{\partial y_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_i^c} \quad (20.28)$$

が成立する. 熱力学ではこの関係を Maxwell の関係 *Maxwell's relations* という. 例えば仕事座標として体積のみを持つ気体では

$$dE = TdS - PdV \quad (20.29)$$

²⁹⁵従来の化学組成の表現を使うと, ここにあることは化学反応がないときのみ正しい.

であるが、これについては Maxwell の関係は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (20.30)$$

を与える。物理的には、これは驚くべき関係である。断熱的に体積を変えたときの温度変化は、一定体積でエントロピーを変化させたときの圧力変化と定量的に関係づけられるのである。直感的に²⁹⁶これを理解するのは容易ではあるまい。

20.10 ヤコビアンによる Maxwell の関係の統一的表現

Maxwell の関係は内部エネルギーだけでなく、完全微分量の二階微分についてはいつでも成立するから、例えば完全な熱力学関数についての Maxwell の関係にはいろいろのものがある。しかし、記憶しておくべき公式は次のただ一つである：

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.31)$$

ここで大文字は示量量、小文字は示強量を表し、対応するアルファベットはエネルギーに関する共役量である：(X, x) は、例えば、(S, T), (V, -P), (N, μ) などを表している。

この式はすでに 9.16 で導かれている²⁹⁷。

20.11 ヤコビアン計算のルールまとめ

ヤコビアンの定義は 20.4 特に (20.9) にある。これから偏微分係数が

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{\dots} = \frac{\partial(A, \dots)}{\partial(B, \dots)} \quad (20.32)$$

のように書ける (→20.5)。

ヤコビアンを使う際の計算は代数計算であり、その際のルールは次の三つのみである：

(i) 符号についてのルール (→20.6)：文字の水平な入れ替え²⁹⁸あるいは文字の符号を

²⁹⁶あるいは統計力学だけを使って (つまり熱力学関係式を一切使わずに)

²⁹⁷物理的意味を考えて導かれた

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$$

は大昔から知られている。9.16 で見たように、物理は関係ない。

²⁹⁸これは転置に相当。

変えると全体の符号が変わる:

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

$$\text{例えば } \frac{\partial(-X, Y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}. \quad (20.34)$$

(ii) 連鎖律 (→20.7): 分母子に同じ因子 $\partial(\dots)$ を乗じても除してもいい:

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(A, B)} \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)}. \quad (20.35)$$

(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

$$\frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} = 1. \quad (20.36)$$

次の章に出てくるいろいろな例を通してヤコビアンを使った見通しのよい計算に慣れるといい.

21 エントロピー弾性

21.1 輪ゴムの実験²⁹⁹

(アスパラガスやブロッコリなどを束ねるのに使われる) 幅広の輪ゴムを用意する. 温度センサーとしては諸君の唇を使う. まずはじめに輪ゴムを唇に軽く当てて室温の感じを確認する. 少し冷たく感じるはずである. 次に図 21.1 左にあるように輪ゴムのできるだけ接近した二箇所を両手の親指と人差し指の間にしっかり挟んで, 図の右にあるようにできるだけ急速に強く引き延ばす.

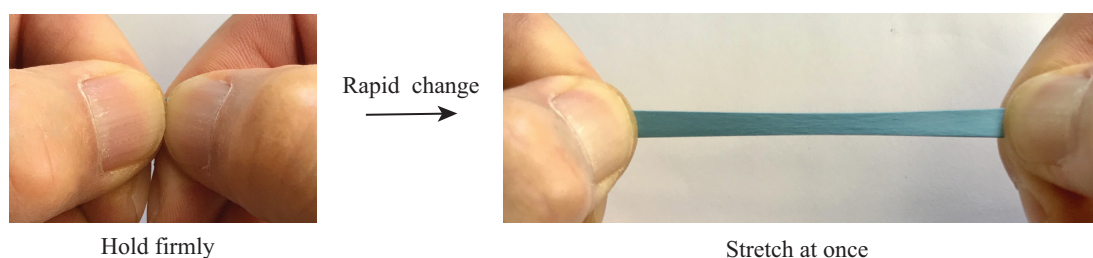


Figure 21.1: 幅広の輪ゴムを強く急速に引き伸ばすと, この系については断熱可逆準静的過程が近似的に実現できる.

そのあとすぐに引き伸ばした部分を唇に当てて見よう. 温かくなっているはずだ. その後強く引き伸ばしたまま伸ばされた部分が大体室温になったあとで急に手を離すと縮んだ部分が冷たくなることも唇温度計で確認できる.

「急速に」引き伸ばすと言ったところで, 人間にできることはタカが知れているので, 輪ゴムの緩和時間に比べれば十分にゆっくりで可逆準静的過程が良い近似で実現している. さらに, 引き伸ばした直後までに手や空気からの熱の流入は限定的でかなりの近似で断熱性が実現している. つまり, ゴムの断熱可逆準静的伸縮が近似的に体験できるのだ³⁰⁰.

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

²⁹⁹Feynman は彼の熱力学の講義を *The Feynman Lectures on Physics* Vol. I. 第 44 講にあるゴムの話から始めている. その Fig. 44-2 に輪ゴムエンジンが説明されている. 輪ゴム冷蔵庫というものもある: <https://www.youtube.com/watch?v=lfmrvxB154w&t=51s>.

³⁰⁰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.

- (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) 輪ゴムに錘をぶら下げて, 温めると錘が持ち上がる.
 - (4) 輪ゴムに錘をぶら下げて, 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.

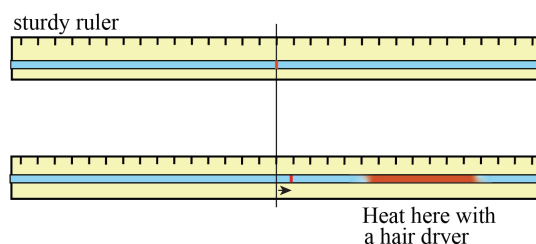


Figure 21.2: (3) を示す実験. 丈夫な物差しに張った輪ゴムに印をつけておいて一部分を加熱すると目印が加熱された方に少し動く. もちろん, あまり熱くするのはいけない.

忘れてはならない当然の事実は L を増加するには引っ張る力 F を課して仕事をしなくてははいけないということである.

21.3 輪ゴムの熱力学

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. 輪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. 輪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³⁰¹, 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 ($\rightarrow$ 3.9) 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 11.9 は

$$dE = TdS + FdL \quad (21.1)$$

である.

³⁰¹しかし, 最近の知見によると, 話はそう簡単ではないらしい. 全体として体積が一定に保たれるのは外力がかかると移動する相があるためだという: Z. Wanga et al., 3D observations provide striking findings in rubber elasticity Proc. Natl. Acad. Sci., **121**, e2404205121 (2024). ここではそういうことも均して扱うこととしよう.

21.2 の事実 (1)-(4) は次のように表現される:

$$(1, 2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S > 0. \quad (21.2)$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F < 0. \quad (21.3)$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L > 0. \quad (21.4)$$

可逆準静的な断熱変化ではエントロピーが一定であるので, (21.2) の条件 $S = \text{const}$ が断熱条件を表している.

21.4 輪ゴムの実験事実の相互関係

21.2 の実験事実 (1)-(4) は独立な事実なのだろうか. これらの偏微分係数の相互関係を調べる最もよい方法は, まずこれらの偏微分係数をヤコビアンで表現すること (→20.5) から始まる.

$$(1, 2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} > 0. \quad (21.5)$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} < 0. \quad (21.6)$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} > 0. \quad (21.7)$$

しばしば, エントロピー S は実践的には厄介者である. これを除く方法は Maxwell の関係 (→20.10)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} = 1 \quad (21.8)$$

か比熱を使うこと (→14.8)) だ. まず連鎖律 (20.35) と Maxwell の関係を使おう:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(L, F)} \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(L, S)}. \quad (21.9)$$

S はまだ残っているが, その温度依存性は比熱に関係づけられ, 比熱の測定は容易である (→14.6):

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

ここで C_L は長さを一定に保ったときの輪ゴムの熱容量である．こうして

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \frac{T}{C_L} \quad (21.11)$$

が示された． $C_L > 0$ であり (詳しくは次章)，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：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, F)} \cdot \quad (21.12)$$

(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：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = \frac{\partial(L, F)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(T, F)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T \quad (21.13)$$

力を増やすと長さは伸びるはずであるから右辺の二番目の偏微分は正である．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 $C_L > 0$ と $(\partial F/\partial L)_T > 0$ を当然だとした．もしこれらの符号が逆だったら恐ろしいことが起こる．例えば熱容量が負なら，熱を入れれば入れるほど温度が下がってさらに熱を吸収しやすくなるから熱のブラックホールのようなことが起こる．実は，これらの符号は内部エネルギーの凸性という根本的な制限で決まっている．次章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か (次の偏微分の符号は何か)？ われわれの実験結果によると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(L, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(F, L)} \frac{\partial(F, L)}{\partial(L, T)} = - \frac{\partial(F, L)}{\partial(T, L)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L < 0. \quad (21.14)$$

つまり，温度が一定である限り，引っ張るほどエントロピーは減少する．

エントロピーというものは断熱的に減らすのが楽ではないものであったから (→12.6)，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³⁰² (→ 演 [Ex.21.1](#)).

21.6 理想輪ゴム

ここまで内部エネルギーは顔を出さなかった. 実際の輪ゴムは温度をあまりに低くすると脆くなったり, 逆にあまりの高温では溶けたりするから, もちろん内部エネルギーは重要なはずである. しかし, 通常の温度範囲では, 内部エネルギーは L にあまりよらない. これは理想気体の内部エネルギーが体積 (仕事座標) によらないことと軌を一にしている. そこでそのような E が L によらない輪ゴムを理想輪ゴム *ideal rubber band*. という. 理想気体のエントロピー (つまり, 基本方程式 (11.21)) が E による部分と V による部分の和で書けたように, 理想輪ゴムのエントロピーも E による部分と L による部分の和で書かれる:

$$S(E, L) = S_e(E) + S_c(L). \quad (21.15)$$

ここで S_e がエネルギー部分でありそれは輪ゴムの長さに依存しない. S_c は輪ゴムの変形に依存する部分である. 温度 T は S_e の微分で決まっている. 断熱伸長すると, S_c は小さくなる. しかし, 全エントロピーは一定なので, $S_e(E)$ が大きくなる. 仕事をしたのだから当然だ. それで, 温度が上がる.

21.7 断熱冷却の原理

強く引っ張られたまま室温と平衡の温度に達したゴムを急に緩めると (= 断熱緩和) どうなるか? 輪ゴムは冷たくなる. これは経験済みである ([21.1](#) の (2)):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S > 0 \quad (21.16)$$

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).

残念ながら輪ゴムを使って系の温度を十分低くするわけにはいかない, というのも低温では (21.15) が成り立たなくなってしまう, ゴムはもろくなってしまうからである. 実際の低温物理の実験では希薄常磁性体が使われる (→ [21.8](#)).

³⁰²《 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) と内部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. 理想輪ゴム [21.6](#) はその対極にある.

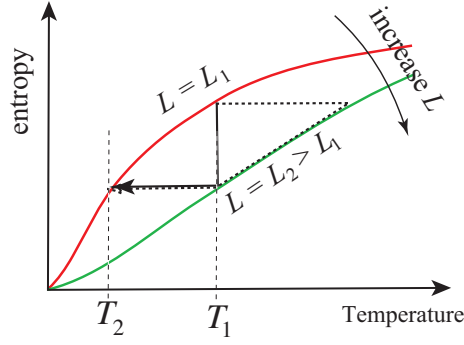


Figure 21.3: はじめ系の温度は T_1 である. 温度一定の下で L を増加させる: $L_1 \rightarrow L_2$. これで系のエントロピーが減少する. 次に断熱可逆的に L をもとの長さに戻す. エントロピーは保たれるので, 温度は T_2 まで減少する. 点線の過程ははじめに急にゴムを引っ張ったときに起こったことである.

21.8 希薄常磁性体あるいは理想磁性体; 断熱消磁冷却

磁性体の熱力学空間は内部エネルギーと磁化 M で張られる. そこで Gibbs の関係式は (→ 演 [Ex.3.7](#))

$$dE = TdS + BdM \quad (21.17)$$

となる. ここで理想常磁性体では理想気体や理想輪ゴムと同じ次のような基本方程式が成り立つとする:

$$S = S_e(E) + S_e(M). \quad (21.18)$$

外部から磁場 B (磁場のある成分, 例えば z -成分) をかけると磁気モーメントが磁場の方向を向くようになる (そう) ので, これは輪ゴムに力をかけて引っ張ることと極めて良いアナロジーが成立する³⁰³. つまり,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S > 0 \quad (21.19)$$

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 M に置き換えるだけでわかる (→ 演 [Ex.21.2](#)).

³⁰³Y. Oono, *Perspectives 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 凸性による不等式

ここでは化学反応の有無に関わらない系のいわゆる「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 章で扱う。「平衡状態の安定性」というが、実はこれは平衡状態の集合上で内部エネルギーが凸関数であることの結果であって単純系ならいわゆる安定性を満たさない平衡状態は存在しない (→13.6)。平衡状態があるということ自体が系の安定性を意味していると考えるべきだろう。

22.1 熱力学的安定解析についての一般的な注意

一般的に安定解析という場合は元の状態に摂動を加えて、その状態が元に戻るかどうかを調べる。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。さらに、系の熱力学座標に変更を加えれば必ず別の平衡状態に変化するから摂動の効果が消えることは一般にない。結局、意味のある自明でない場合は熱力学座標の総和が変わらないような他の (複合系の) 平衡状態へと変位するような摂動のみを考えることになる。つまり、熱力学的な変分 (→12.10) を考えることになる。したがって、単純系なら平衡状態が安定であることは自明である。そこで興味のある中心は、それから得られる有用な結果である。たとえば内部エネルギーの凸性 (→13.9) が系の性質にいかなる制約を課しているかを具体的に調べる。

複合系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 (→12.6, 13.10, 18.4) になるのでほとんど再論しない。

22.2 小さな熱力学変分に対応した不等式

ある系のエントロピー S は関数として、その置かれた環境とは無関係であり、 $-S$ は熱力学座標が加法的である限り凸関数である (→13.6)。したがって、変分が小さいとき常に

$$\delta^2 S \leq 0 \quad (22.1)$$

である³⁰⁴。

同様なことは内部エネルギーにも言えて、熱力学座標が加法的である限り、 $(S, \mathbf{Y})$ の関数としての'凸関数性から

$$\delta^2 E \geq 0 \quad (22.2)$$

³⁰⁴変分は、基本的には、あくまで熱力学座標 E と $\mathbf{Y}$ についてのものであることを忘れないように。

が得られる³⁰⁵.

22.3 E のヘシアンが与える正値二次形式

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, (22.2) は δY_i についての次の正値二次形式を意味する:

$$\delta^2 E = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_i \delta Y_j \geq 0. \quad (22.3)$$

具体的に例示すると

$$(\delta S, \delta V, \delta N) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} \geq 0. \quad (22.4)$$

22.4 正値二次形式の必要十分条件が与える凸性の条件

$A = \text{matr}(A_{ij})$ を $n \times n$ の対称正方行列とするとき, 二次形式

$$\sum A_{ij} x_i x_j \quad (22.5)$$

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 は行あるいは列番号の部分集合 $U \subset \{1, 2, \dots, n\}$ から同じ順序にとる) の行列式 (主小行列式) が

$$\det(A_{kl}) \geq 0. \quad (22.6)$$

22.5 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 22.4 でみたように, 特に, 対角要素はすべて非負:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Y_i^2} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.7)$$

つまり, Y_i の共役示強量を y_i などとして

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.8)$$

³⁰⁵ただし, 加法的でない操作座標のある場合は, それについての変分については上のようなことは一般的には言えない.

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

もちろん逆行列式の符号も同じなので

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_i^c} \geq 0. \quad (22.9)$$

ではあるが, これは $(\partial Y_i / \partial y_i)_{y_i^c} \geq 0$ という式ではないことに注意. つまり, たとえば, $C_V > 0$ は (22.9) から得られるが $C_P > 0$ を示したわけではない³⁰⁶.

22.6 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, (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,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z \geq 0 \quad (22.10)$$

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³⁰⁷. これは

$$\delta^2 E = \delta T \delta S - \delta P \delta V + \delta x \delta X + \sum \delta \mu \delta N \quad (22.11)$$

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, (22.10) 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.

22.7 Le Chatelier-Braun³⁰⁸ 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:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y \quad (22.12)$$

³⁰⁶(22.9) から $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T > 0$ であるが, $(\partial S / \partial T)_P$ の符号について, ここまでの議論では, 直接的には何も言ってない.

³⁰⁷あるいは, 勾配不等式 C.4 による (C.12) でいい.

³⁰⁸Karl Ferdinand Braun (1850-1918) https://en.wikipedia.org/wiki/Karl_Ferdinand_Braun. Braun 管 (CRT) およびオシロスコープ, ダイオード, フェイズドアレイなどの発明者. Malconi とともに無線通信技術の開発でノーベル賞 (1909). テレフンケン創業者の一人.

の一例である．これは次のように示すことができる．まず

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, y)}{\partial(x, Y)} \frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)} \quad (22.13)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \quad (22.14)$$

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y. \quad (22.15)$$

(22.15) から

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(X, x)}{\partial(y, Y)} \frac{\partial(y, Y)}{\partial(x, Y)} \frac{\partial(x, Y)}{\partial(y, x)} = - \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \quad (22.16)$$

なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y^2. \quad (22.17)$$

右辺第二項は非負なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \geq \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y. \quad (22.18)$$

たとえば， $X = S$ ならば

$$C_P \geq C_V. \quad (22.19)$$

あるいは $X = V$ ならば $x = -P$ なので，圧縮率について

$$\kappa_T \geq \kappa_S. \quad (22.20)$$

22.8 相変化のある場合の変数変化についての凸解析的制限

相変化があると E は二階微分可能とは限らない．したがって，(22.8) は使えない．Le Chatelier の原理が E の凸性の直接的帰結であったことを思い起こそう．十分な微分可能性がなくても，凸性は相変化の近くでの変数の変化に強い制限を課する．たとえば，低温相と高温相を比べると，後者はより大きなエントロピーを持つ．このような関係は勾配不等式 (C.12) から出る； (x, X) を共役対としよう．他の変数は固定するとすれば，

$$\Delta x \Delta X \geq 0. \quad (22.21)$$

これから，たとえば，

$$\Delta T \Delta S \geq 0 \quad (22.22)$$

という上に記した期待を支持する不等式が出てくる．次のような自然な不等式も得られる：

$$\Delta P \Delta V \leq 0. \quad (22.23)$$

具体例は [23.6](#) で見ることにする．

23 相平衡と相変化

23.1 相と相図: 概説

いろいろ異なった条件下 (たとえば異なった (T, P)) で系が定性的に異なった様子を示すことがある。大雑把に言って、こういうことが起こったときわれわれは系は異なった相 phase にある, という (より詳しくは →23.2)。液体の水や氷や蒸気は水の異なった相だ。「定性的に異なった様子」とは例えば, 塊の一端を押すと他端が同じだけ動く (長距離秩序の存在) とか, 圧しても目に見えて縮まない (コヒーレンス), というようなことである (次の表参照)。

	長距離秩序	コヒーレンス
固相	あり	あり
液相	なし	あり
気相	なし	なし

ある物質を理解するということはそのさまざまな相とその特徴を知ることから始まる。そこで熱力学空間の各点で (あるいは少なくともある熱力学パラメタ, たとえば T や P など) で張られた空間の各点で) その物質がどんな相にあるか, まず地図のようなものを作りたい。この「地図」にあたるものを相図 (phase diagram) とよぶ (たとえば, 図 23.1)。

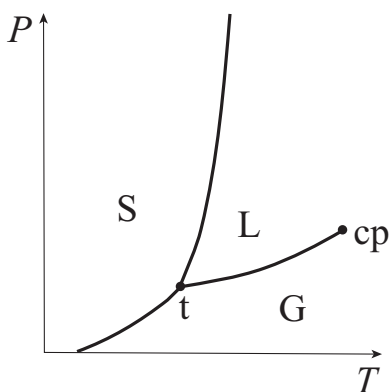


Figure 23.1: 普通の流体の代表的な相図

図 23.1 普通の流体の代表的な相図. S: 固相; L: 液相; G: 気相; t: 三重点; cp: 臨界点. 曲線は相境界を表しそこで相転移が生じる. L と G の境界は cp で終わっているから, この相図においては, ‘流体相’ は大域的に定義できても, 液相や気相を大域的に定義することはできない。

23.2 相とは何か

精密に‘相’を定義するのはそう簡単でない。相境界の近くでは異なった相を明確に区別できるだろうが、‘ある相が占めている領域’は、図 23.1 の気相や液相を見て分かるように、はっきりするとは限らない。さらに、目の前の相図では、しっかりと境界があるかもしれないが、それはより高次元の相図の切り口かもしれない、別の座標方向(つまり余次元方向)では境界がなくなるかも知れない。そこで、ここでは‘相’という用語を精密に使うときは、(清水明氏に従って)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)。熱力学座標は熱力学を建設するとききわめて重要な変数だった(→5.2)。いくつかの相が共存する場合でも系の平衡状態は一点に対応するという意味でも熱力学空間は最も基本的な熱力学状態の表現法である。

このことを見て取るために普通の流体の熱力学空間 (E, S, V) での相図を (E, V) 面に射影して描こう(図 23.2)。

図 23.2 熱力学空間で見た 3 相の相図 (の概念図)。

白丸は臨界点(右左ともに)、黒い四角(左) および濃い灰色の三角形(右) は三重点(の状態)を示す。薄い灰色の領域は二相共存域である。この図の主目的は、普通の相図(左)の相共存線と三重点が熱力学空間では面に「展開されて」熱力学空間の点ごとにどの相がどのくらいの割合で存在するかまで知ることができるようになることを説明することである。

例を固体気体共存領域 $S + G$ にとろう。固相の境界上の黒点‘s’はある特定の (E, V) 座標を持った純固相に相当し、気相の境界上の黒点‘g’はその固相と共存するある特定気相の (E, V) 座標を表している(図には別の固体気体共存関係を表す点 s’ と g’ も記入されている)。この 2 点を結ぶ線分上の点(白の四角)はこの特定の二つの相の比率を表している。この白い四角の位置が図に見るように線分比で $\alpha : (1 - \alpha)$ のところにあるならば、この状態では固相‘s’と気相‘g’の比率は $(1 - \alpha) : \alpha$ である: これを槌子の規則 *lever rule* という。同様な線分は気液でも固液共存状態にも書くことができる。これからわかるように相共存状態は元の熱力学空間 (E, S, V) では線織面(ruled surface)になる。

三相共存を表す濃い灰色三角の中の点は、白い星印の点に基づいた重心座標 barycentric coordinates で表すことで、白い星印の点に相当する純粋相の混合物として一義的に理解することができる。

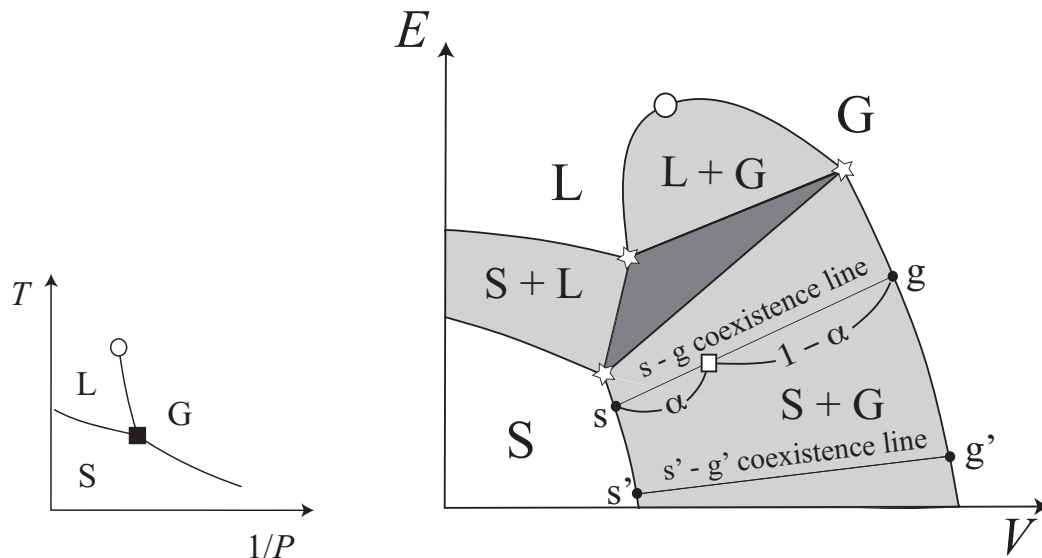


Figure 23.2: 熱力学空間 (の (E, V) への射影) に書き込まれた相図. 白丸は臨界点を示し, 黒い四角と黒い三角形は三重点を表している. 灰色の部分は二相共存状態である. あまり正確な図でもないが, 言いたいことは, 普通よく見る相図 (左) にある共存線や三重点が熱力学空間では (たとえば気液共存と言っても気相と液相のいろいろ異なった量の比が可能なことに対応して) 面に展開されることである. より詳しい説明は細字の図説明参照.

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 (熱力学座標の関数として) 微分可能性を失うことはない (それはいつでも連続強微分可能である →13.9) が導関数は微分可能でなくなる. 定性的変化が起こるためには熱力学関数 E の滑らかさに変化がなくてはいけないことに注意.

そこで, 相変化の数学的に明快な特徴づけは次のようになる: 相変化とは S と操作座標 $\mathbf{Y}$ の関数として E が滑らかさを低下させることである³⁰⁹.

いずれにせよ, 相変化は定義された. これに伴って, 「相」の概念 23.2 も相図の中で少なくとも局所的に明確である.

23.4 一次相転移, 二次相転移

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

³⁰⁹熱力学座標の関数として完全な熱力学関数 (→18.12) がバルク相におけるよりも微分可能性の程度を低下させることと言ってよい. 統計力学ではある完全な熱力学関数が正則性を失うことが相変化である. しかし, 実験的に「正則性」を確認することは不可能だろう.

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がない。気液相転移は普通一次相転移であるが臨界圧力のもとでは二次相転移になる。

相転移は、多くの興味深い場合に、より秩序だった相とそうでない相との間で生じる；低エントロピー相と高エネルギー（高エンタルピー）相の間で生じるといってもいい。タンパク質の折りたたみは高いエネルギーのランダムコイル状態とエントロピーの小さな折りたたまれた状態の間で起こる（もちろん自由エネルギーは等しい）。

一次相変化は、秩序相の安定性が「カタストロフィックに」失われると生じる。いかえると、少しの秩序の低下がさらなる秩序の低下を助長するとき、一次相転移が生じる。そのため、安定性は低下しているがそれでも安定な平衡状態にあるような秩序状態が観察できない。

これと対照的に、二次相転移の場合は秩序相の秩序の低下がさらなる低下を助長することがないので、安定性が低下した秩序状態が安定な平衡状態として観察できる。安定性が小さくなった平衡状態は直感的にはバネが弱くなった振動子のように考えていい。ゆらぎは二次相転移点の近くではたいへん大きくなる；ゆらぎが大きくなっても秩序相は持ちこたえる。ある種の秩序の存在とその消失が相変化の徴だから、二次相転移が理論的にたいへん興味深くなる。

23.5 相共存：二相の場合

系が熱力学座標 (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。19.9 の議論に従おう。 $S = S_I + S_{II}$ を最大にしないではいけない (→12.7)。Gibbs の関係は

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

であるから、 δ で仮想的変化（実はゆらぎで実現されている変化）³¹⁰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

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

³¹⁰相境界をまたいだ、熱力学座標の交換を許した熱力学的変分である (→12.10)。

なので、一般に

$$T_{\text{I}} = T_{\text{II}}, x_{\text{I}} = x_{\text{II}}, \mu_{\text{I}} = \mu_{\text{II}} \quad (23.4)$$

が要求される。最も普通の場合には $X = V$, $x = -P$ であるから化学ポテンシャル一致の条件が

$$\mu_{\text{I}}(T, P) = \mu_{\text{II}}(T, P) \quad (23.5)$$

となって、 TP 相図上の相共存線を決定する。

この関係は 19.9 で見たように、 T, P 一定条件下で Gibbs エネルギーを最小にする条件でも出せる。(23.5) から Clapeyron-Clausius の式が出た (→19.10)。

系の Gibbs エネルギーは

$$G = N_{\text{I}}\mu_{\text{I}} + N_{\text{II}}\mu_{\text{II}} \quad (23.6)$$

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 ($N_{\text{I}}, N_{\text{II}}$ が変化しうる)。そのため TP 相共存曲線は図 23.2 に見たように面になる。

23.6 相変化による変化の方向

22.8 で E の凸関数性から、任意の共役変数対 (x, X) について、常に

$$\Delta x \Delta X \geq 0 \quad (23.7)$$

でなくてはならないことを見、すでに相変化でこれをどう使うか見たが、普通の入門書ではあまりはっきり書いてないからここで例を挙げてくりかえしておこう。

$\Delta P \Delta V \leq 0$ 、つまり、変化がゼロでない場合の

$$(P_{\text{II}} - P_{\text{I}})(V_{\text{II}} - V_{\text{I}}) < 0. \quad (23.8)$$

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、氷の方が液体の水より一気圧のもとでは体積が大きい。つまり、一気圧近くでは高圧相は液相でなくてはならない。これは一定温度で圧力をかけることで氷を溶かすことができるというよく知られている事実と整合している。

$\Delta T \Delta S \geq 0$ は、もしも温度を上げて流体が固化するような現象があれば、固体の方が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 23.3 赤い矢印の相変化)。

Fig. 23.3 Pomeranchuk 効果: 赤丸のところで温度を上げると液相は固化する。したがって、固相の

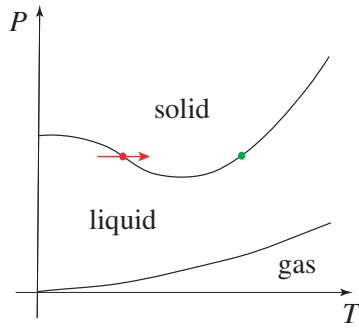


Figure 23.3: Pomeranchuk 効果

方が液相よりも大きなエントロピーを持っていないからである．この場合固体がより大きなエントロピーを持つ理由は核スピンの秩序立っていないからである．スピンは反強磁性的秩序を 10^{-3} K 以下の低温で示す．緑丸のところでは普通通り固相の方が小さなエントロピーを持っている．

23.7 対称性が自滅した場合の熱力学的相

例えば磁性体が強磁性体になったとすると，その磁化はいろいろな方向をとりうる．理想的には，どの方向も同じエネルギーを持つ．したがって，これはエネルギーと関係ない色がついているような話と同じである (→5.1)．つまり，磁化ベクトル $\mathbf{M}$ の方向は熱力学を展開するには区別する必要のない巨視的観測量の例である．もちろん磁化ベクトルの異なった相が共存するかどうかは熱力学の知ったことではない．

実際的には磁化の方向は重要である．しかし，外磁場なしでは，磁化の方向は区別されず，外磁場があれば，特定の磁化を持った相以外は，自由エネルギーが違う (より大きい) ので，平衡状態としては存在しない．そのようなわけで異なった磁化の方向を区別する必要は，平衡熱力学としては，ない．

23.8 純粋物質の相平衡

ϕ 個の相が共存しているとすると， μ_x を相 x での化学ポテンシャルとするととき，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．

三相が共存すればその状態の T と P は (相図の上で局所的には; 23.10(2) 参照) 一義

的に決まる．この点を三重点という(→23.3)．絶対温度で純水の三重点は $T = 273.16$ K である．2019 年以前にはこうなることをもって K の定義としていた³¹¹．

23.9 Gibbs の相律

純粋物質でなく， c 種の独立と見なされる化学成分からなる系を考えよう(したがって，化学反応はないと想定されている³¹²)．

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³¹³．

各相の組成を決めるには $c - 1$ 個のモル分率³¹⁴ ($x^1, x^2, \dots, x^{c-1}$) 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) $x_{\text{x}}^1, x_{\text{x}}^2, \dots, x_{\text{x}}^{c-1}$ ($\text{x} = 1, \dots, \phi$) 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 ($j = 1, \dots, c - 1, \text{x} = 1, \dots, \phi$) を決定しなくてはならない．よって，一般的な場合，決められないで残る変数の数は $f = 2 + \phi(c - 1) - c(\phi - 1) = c + 2 - \phi$ になる．つまり，共存条件の制限を受けてもまだ (T, P) および組成が動ける相図の中の領域の次元 (共存状態の

³¹¹ 温度の単位 K は今では (2019 以降, あるいは 2018 も押し詰まった時期に開かれた the 26th General Conference on Weights and Measures 以降) Boltzmann 定数を $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ と置くことで間接的に定義されることとなった．ここで $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ においてキログラム, メートルと秒は Planck の定数, 光の速さ, およびセシウム-133 の基底状態の超微細構造間の遷移の時定数によって決められている．

³¹² 化学反応があると独立な化学平衡関係ごとに一つの関係が化学成分量の間で成立するので c が 1 だけ減ることになる．つまり，独立な反応進行度 (→25.4) が r あれば $c \rightarrow c - r$ とここでの議論の中で置き換えが必要になる．この結果 (23.11) は $f = c - r + 2 - \phi$ になる．

³¹³ もしも，特別な (あるいは偶発的な) 関係があるとすると，満たさなくてはならない等式の数 $(\phi - 1) \times c$ よりも減ることとなる．

³¹⁴ 化学物質 i のモル分率 x_i は $x_i = \tilde{N}_i / \sum_{j=1}^c \tilde{N}_j$ のように定義される．この場合，化学反応は生じないとしているので，今の系では $N = \tilde{N}$ であり， x_i を物質座標で $x_i = N_i / \sum_{j=1}^c N_j$ と定義してもいい．

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³¹⁵．
- (2) 相律は化学ポテンシャルについての等式を満たす解がありうるかについて答えているが，解があるとき，いくつあるかについては何も答えない，例えば二つの曲線が平面内にあるとき，交差点はいくつあるか，というような問題は交差するかどうかは答えられても手に負える問題ではなく，相律を導いたような大雑把な議論ではわからない．したがって，純物質の三重点が幾つあるかは相律を得た論法で答えられる問題ではない．そこで，二つの三重点がどんどん接近して合体することもありえて，(1) と整合的な話となる．
- (3) では，相律が共存を予言する場合，実際に相は共存するか？ 熱力学的に区別できる相については共存すると考えられる．しかし，対称性の自滅した場合には熱力学が区別しない無数の異なった相が可能になる．それが共存するかどうかは，例えば相境界の安定性に依存し，どうなるかは熱力学の知ったことではない．いくつ共存するかも熱力学が知ったことではない．
- (4) では，現実に分離して共存している相は平衡相であり，相共存は熱平衡にあるか？これは単純な問題ではない．たとえば．無数に例がある細胞内での液液相分離やそれによる膜のない細胞内器官は本当の相分離である必要もない．あるいは，タンパク質の折り畳まれた状態はランダムな状態とは異なる別の相と考えるべきでありその間の相変化は一次相転移的であるが (→ 演 Ex.23.1)，本当の平衡状態でない

³¹⁵というのは，化学ポテンシャル間に偶発的な関数関係があれば，実際の独立な制限条件の個数が $c(\phi - 1)$ より減るのだから (23.9 中の脚注)，先の論法では，どんなに頑張っても熱力学的自由度が (23.11) に与えられた f より減らせないということだ．つまり，一般的には相律は $f \geq c + 2 - \phi$ なのである．実際，4 重点を持つ純粋物質の例は K. Akahane, J. Russo and H. Tanaka, A possible four-phase coexistence in a single-component system, *Nature Commun.* **7**, 12599 (2017)．

場合どころか、生物学的に意味のある状態は平衡状態でなく、本当の平衡状態は滅多に到達できない、あるいは到達すれば困るというようなこともめずらしくないはずだ。プリオンが生じるような場合にはむしろ平衡状態は有害でありうるので、積極的にシャペロンで除かれる必要さえある。

23.11 相変化のある時の Legendre-Fenchel 変換

(18.19) で Helmholtz エネルギーが内部エネルギーの Legendre-Fenchel 変換

$$-A(T) = \max_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] = \sup_S |_{\mathbf{Y}} [TS - E(S, \mathbf{Y})] \quad (23.12)$$

で得られること、つまり

$$-A = E^* \quad (23.13)$$

であることを見た。これから逆変換も可能で、 E の凸性から

$$(-A)^* = E^{**} = E \quad (23.14)$$

である。こうして、Helmholtz エネルギー A から完全な熱力学関数 (→18.12) である E が復元される。

しかし、温度 T は「まともな」熱力学座標ではなかったのではないか (→18.12)。それでも内部エネルギーが持っている完全な熱力学についての情報が失われていないのか？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³¹⁶。

もとの状態のエントロピーが S であり温度が T であったとしよう。このとき、ある T に対して異なった S が対応する場合は熱力学的相図 23.2 に見た通りだ。 $E \rightarrow -A$ の変換では同じ温度のすべての状態が一点に写像されてしまうので、当然ながら元のエントロピーの値はわからなくなる。それでも、ある温度で対応するエントロピーの範囲は完全に復元される³¹⁷ので、関数としての E は完全に復元される (図 23.4 参照)。

³¹⁶ 温度が同じでも異なった平衡状態があるのだから、考えてみればこれは自明である。

³¹⁷ 凸解析的には、 A の T による劣微分 *subdifferential* (→C.3) として決まる。

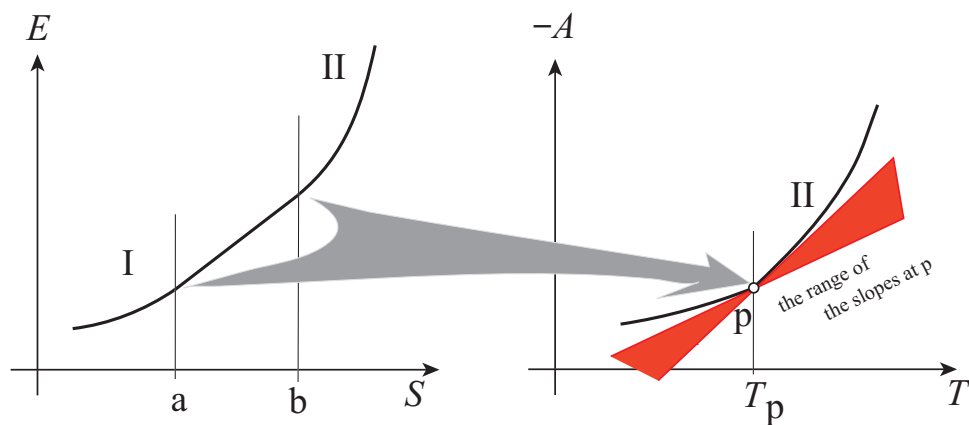


Figure 23.4: ab の間でエントロピーは変化するが温度は一定であるとする、 E のグラフは ab 間では一定の傾きを持つてのっぺりとしてしまう．この部分は Legendre-Fenchel 変換ではその傾きに対応した温度の一点に変換される (そして A が微分不可能になる)．しかし、 p で $-A$ に接する直線群の傾きの範囲 (つまりエントロピーの範囲; 赤い扇形、これは劣微分の図示になっている → [C.3](#)) は A のグラフからも失われていないので復元できる．もちろん元の点が「矢印」の根元のどこから来たかはわからなくなる．これが T が熱力学座標として採用できない理由である．

24 熱力学の第三法則

24.1 第三法則の起源

十九世紀の終わりから二十世紀にかけての化学物理/化学の重要な問題は反応による Gibbs エネルギーの変化 ΔG (化学反応の親和力 affinity $-\Delta G$) を測定可能な反応熱 ΔH ($\rightarrow$ 25.13) から決定することだった. $\Delta G = \Delta H$ の成立を示唆する人々もいたが, これに対して, Helmholtz (1882) は, こんなことが成り立てば吸熱反応は自発的には生じないことになるではないか, と言い, Gibbs-Helmholtz の式 (19.7) を導いて

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (24.1)$$

を示した.

(19.7) を $\Delta H/T^2 = -(\partial(\Delta G/T)/\partial T)_P$ と変形して T_0 から T まで積分すると

$$\Delta G = -T \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.2)$$

が得られるが, Nernst³¹⁸によれば, 当時の化学熱力学の中心的困難は反応熱 ΔH から $\Delta G(T_0)/T_0$ を決定するすべがないことだった.

24.2 Nernst の提案

Nernst は, 一般には ΔG と ΔH は等しくないが, 十分低温ではこの二つは非常に近い, と主張した ($\rightarrow$ 24.1)). したがって, $T = 0$ に近ければ, $\Delta G = \Delta H$ はよい近似で成り立っているに違いない. そこで彼は $T \rightarrow 0$ の極限で

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (24.3)$$

が成立し, 上に述べた困難は解消すると考えた.

彼の主張は次のように説明できる. (24.2) の積分を部分積分すると

$$\Delta G = T \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial 1/T}{\partial T} \right)_P \Delta H dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.4)$$

³¹⁸Walther Nernst (1864-1941) https://en.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst. K. Mendelssohn, *The world of Walther Nernst: the rise and fall of German Science 1864-1941* (ebook form from Plunket Lake Press, 2015; the original 1973) 参照.

$$= T \left(\frac{\Delta H(T)}{T} - \frac{\Delta H(T_0)}{T_0} \right) - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{\Delta G(T_0)}{T_0} T \quad (24.5)$$

$$= \Delta H - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{\Delta G(T_0) - \Delta H(T_0)}{T_0} T. \quad (24.6)$$

L'Hospital の定理は

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = 0 \quad (24.7)$$

が Nernst の主張 (24.3) と等価であることを意味する。これから, Nernst が考えたように, もし, 反応熱 ΔH が温度範囲 $(0, T]$ で測定できていれば (24.6) から

$$\Delta G = \Delta H - T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT \quad (24.8)$$

が得られて問題は完全に解決する。

24.3 Nernst の主張の帰結: 熱力学の第三法則

(24.1) と (24.7) から

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0, \quad (24.9)$$

つまり,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (24.10)$$

である。これは (24.8) の中の積分が有限でまともに定義されているということでもある。こうして, 反応熱が反応による自由エネルギー (親和力) 変化を完全に決めることが言えた。

(24.10) は絶対零度では任意の可逆変化で (4.9 で議論したように物質的「舞台」の変化も込みにして) 行き来できる状態のエントロピー密度は同一であることを意味する。言い換えると, $T = 0$ における可逆変化はエントロピーの変化なしに生じる。この主張 (24.10), あるいはこの主張が基づいている (24.3) や (24.7) のような式を熱力学の第三法則 *the third law of thermodynamics* あるいは Nernst の原理 *Nernst's principle* と呼ぶ。

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³¹⁹⁾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．

しかし，異なった可逆セクターの間の違いは化学反応を考えると深刻になりうる．たとえば， ^{13}C の有機化合物を ^{12}C の化合物から合成することはできないので，これらの化合物でできている系は少なくとも二つの異なった可逆セクターを構成する．だから，これらは別のエントロピーの原点を持っていて構わない．

有機化学においては上に述べたような異なったセクターに属する化合物同士が反応しうるから， ^{12}C と ^{13}C をともに含む化合物も生成する．当然の疑問は，セクター間化合物ができるときにも各セクターのエントロピー原点は勝手にとっていいのか？ 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．すべて等しくとってもいいわけだ．

24.5 Nernst-Planck の定理

24.3 は $T \rightarrow 0$ 極限でのエントロピーの値は，それが下に有界である限り何でもいっているのだ．経験的にエントロピーは下に有界であることは知られている（つまり， $S \rightarrow -\infty$ は生じない）．

Planck はこの事実が各可逆セクターの $T \rightarrow 0$ 極限でのエントロピーの値を全てゼロとおいてよいことであることを指摘した．そこで

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (24.11)$$

を Nernst-Planck の定理 *Nernst-Planck theorem* という．

³¹⁹ 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

この章は通常の熱力学の教科書がカバーする化学熱力学を概観する.

25.1 系の物質構成の表現: まとめ

系の中にある化学物質の量は, たとえ閉じた系でも, 系の内部エネルギーと仕事座標 $(E, \mathbf{X})$ (通常の熱力学座標 ordinary thermodynamic coordinates) に依存して変化する ($\rightarrow$ 4.4) ので, いろいろ面倒が生じることは 4.4-4.6 で見たが, だいぶ昔なので, まとめを見直しておこう.

要点は, 系の化学的な組成について「実験者が系に実際に加える物質」と (通常の熱力学座標 $(E, \mathbf{X})$ に依存する) 「実験者が系中に実際に見出す物質³²⁰」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 (図 25.1 参照).

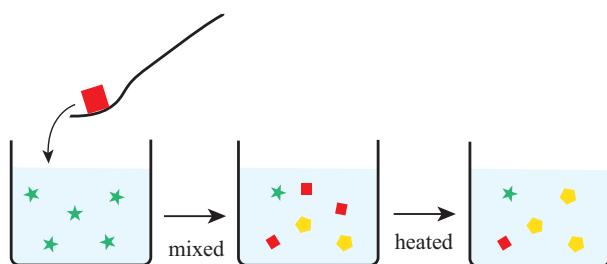


Figure 25.1: 物質座標と化学組成座標の絵解. 実験者が加える物質はすでに系の中に存在する物質と反応し得る. 実験者が系に何もさらに加えなくても, たとえば系を加熱すれば化学組成は変化する.

実験者が系に別々に ($\rightarrow$ 4.5) 加えたり系から別々に除いたりすることが実験操作として可能な化合物のモル数を物質座標と呼んだ. たとえば, 系をはじめに用意するときに混ぜた諸化合物のモル数の総体 $\mathbf{N}$ は, その系が (物質的に) 開かれていない間は, たとえ系の内部でいかなる化学反応が生じようとも, 系の物質構成 (化学組成) を規定する. もちろん, 物質座標は, その後, 実験者が新たな化合物を加えたり除いたりするごとに更新されなくてはならない (物質座標の実践的取り方は演 Ex.25.5).

熱力学によって立つ化学の原理 4.3 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, 系の化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ が決まる—平衡化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ 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 ($\rightarrow$ 4.6)³²¹.

³²⁰ これは実は平衡組成に他ならない.

³²¹ もちろん, 「平衡」は, 化学反応の場合, ますます Feynman の注意 ($\rightarrow$ 2.6) を考慮して取り扱わなくてはならない.

物質座標と (平衡) 化学組成の違いについては 4.5 を見直すといいが、演 Ex.25.1 に簡単なモデルを使って化学量や化学組成を例示してある。

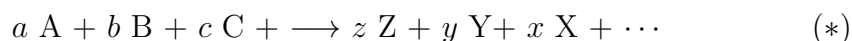
25.2 独立化学成分

どの化学物質を独立に (別々の物質として) 変化させられるかについては少なくとも二つの解釈が可能である (→25.1)。一つは操作的な独立性 (別々に加えられるか?), もう一つは測定に関する独立性 (別々に系の状態そのまま, つまり, in situ に, 定量できるか?) である。これらが先に述べた実験者が系に対して実行できる操作に関する独立性と, 実験者が系について知りたい実際の化学物質組成についての測定に関する独立性の二つに対応している。

操作についての独立性を保証するために物質座標は導入されているが, 現実には本当に単独の化合物を系に操作的に導入することは不可能なのが通例である。たとえば, ある量の水を系に注入すれば不可避免的に OH^- などもある量注入される。そもそも全ての化合物が単離できるわけではない (→25.6)。そのような場合でも, ある化合物の量を物質座標で考えるときは, その化合物が分解や変性しないと仮定したときの総量を物質座標として指定すれば, 実験者が加えたい量は一義的に規定されることに注意。つまり, 物質座標を記述に使える, 単離不可能な化合物に関する問題は解消するのだ。ここに物質座標の重要性, 利便性と化学組成座標が実際に即しているようでそれほどでもない理由がある³²²。

25.3 化学反応の代数的表現

化合物 A, B, C, ... が反応して, これらから Z, Y, X, ... が生成する, つまり, A, B, C, ... のモル数 (化学組成座標) が減って, Z, Y, X, ... のモル数 (化学変数) が増えるとき, 対応した化学変化あるいは化学反応を



のように表示する。ここで小文字は普通正の整数を表し, 化学量論的係数 (stoichiometric coefficients) と呼ばれる³²³。ただし, 上の表式は, 実際に生起しているある反応を表しているとは限らず, 系の中で生じるいろんな反応をまとめて書いているの

³²²つまり, 正確に言えば, 「ある化合物」A というときは, その化合物とそれを取り囲む平衡関係にある「化合物の雲」との平衡混合物 (いわば, dressed compound) を指すと見るべきである。そしてその物質座標は, すでに本文に書いたように, A がその周りの「化合物の雲」を生じない「安定化合物」として振る舞うとしたときの総モル数である。

³²³普通の有機化学や生化学ではこれでいいが, 地球科学などでは大量にいわゆる非化学量論的化合物が現れるので, 係数は様々でありうる。

かもしれないし、何段階かの継起的な反応群を一つの過程として書いたものかもしれない。もちろん、系の中で生じる反応は一つとは限らない。

上の反応の表式で左辺を原系 *original system* あるいは反応系 *reactant system*, 右辺を生成系 *product system* と呼ぶ。

熱力学を考えるとときは上の反応表式をもっと代数的に

$$\sum_i \nu_i \tilde{C}_i = 0 \quad (25.1)$$

のように表示する。ここで ν_i は化学物質 $\tilde{C}_i$ の一般化学量論係数 *generalized stoichiometric coefficient* と言われ、原系についてマイナス、生成系についてはプラスと約束する。

系の中で進行する反応は一つとは限らないので、それぞれを上付き添字 b で区別して (25.1) をより一般的に

$$\sum_i \nu_i^b \tilde{C}_i = 0 \quad (25.2)$$

と書く。

25.4 化学反応進行度

25.3 の (*) で反応が右に進行して $\tilde{C}_i$ の量 (化学組成としての量, つまり化学組成座標) が $\delta \tilde{N}_i$ 変化したとすると, ν_i とこの量はすべての i について比例し同じ符号を持つ。そこでこの反応について反応進行度 ξ (の変化分) を次のように定義する:

$$\delta \xi = \frac{\delta \tilde{N}_i}{\nu_i}. \quad (25.3)$$

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。(25.2) で反応が右に進行して $\tilde{C}_i$ の量 (化学組成としての量) が $\delta \tilde{N}_i$ 変化したとすると,

$$\delta \tilde{N}_i = \sum_b \nu_i^b d\xi^b. \quad (25.4)$$

ここで反応が独立に進行するとは, 系中のすべての化学組成についての $\tilde{C}_i$ を線形式の基底と考えて, すべての反応式を (25.2) のように書いたとき, これらの線形代数式が線形独立になることである。

25.5 van't Hoff の平衡箱

純粋の³²⁴A, 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 ‘van't Hoff の平衡箱’ (‘van't Hoff の反応箱’ *van't Hoff's equilibrium box*³²⁵)を組み立てる. ここで、各化合物 i はこの装置の中で (25.3) 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 (今の場合 T, P 一定の) 混合物は平衡混合物であるので反応は可逆準静的にしか生じない (→25.12).



Figure 25.2: Van't Hoff の平衡箱

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の実験を可能にしてくれる (より伝統的なしかし意味の乏しい記述については演 Ex.25.2).

注意 平衡熱力学の実験を行うために反応の進行をゆっくりする (準静的にする) ための「負触媒」の利用を提案している教科書もある. 通常、触媒は系の組成を変えない程度の微量な添加でよいはずで濃度としては無視できるが動力学的に無視出来ない効果を発揮するようなものである. このアイデアは自発的に進行しない反応を加速するときには有効である. ここではしかし自発的に進行する反応を「毒」として阻害しなくてはならない. これには化学量論的に「毒」を加えるしかない. つまり、「負触媒」なる言葉あるいは概念はそれ自体が自己矛盾なのだ^{326,327}.

³²⁴より一般的には “dressed compound” として別々に扱える混合物である. →25.6.

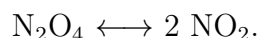
³²⁵‘van't Hoff の反応箱’ *van't Hoff's reaction box* と伝統的には呼ばれている. しかし、熱力学は平衡しか扱わないから、実際にはこれは化学平衡を維持する装置である.

³²⁶ただし、正触媒が進行しない反応を進ませるとき、実現する反応は非常にしばしば不可逆的に進行する (ピンホールから漏れ出る高圧ガスのように). だから、例えば反応がゆっくりでもそこで進行している反応過程に熱力学をそのまま適用できるとは限らない.

³²⁷W. Pauli の最後の論文は、あまりにご都合主義的な負触媒の利用を反応 $I_2 \longleftrightarrow 2I$ の場合に外磁場を使っていかに避けるかという問題を扱っている: Zur Thermodynamik dissoziierter Gleichgewichts-

25.6 単離できない化合物の取り扱い

25.5 では、シリンダーの中の化学物質は純粋の化学物質であると仮定している。不幸にして、すべての化合物が単離できるわけではない。本来的な随伴化合物 (→4.9) を持つ物質は (→25.2) その例であるが、随伴物質が微量なので無視される。しかし、



は深刻な例として教科書でもよく取り上げられる。今の場合どちらの化合物も普通の条件下では単離できない。だから、van't Hoff の箱を利用できない。実は、こんな特殊な例を挙げるまでもない。今までにすでに考えたことのある



ではどうするのか？この場合、C だけをシリンダーに入れておくのは簡単ではない。もしも C が幸い A と B に自発的に分解しない場合は、この困難を避けうるが、この分解反応が有限の反応速度で進行するならば、負触媒は使えないから (→25.5 の注意) そうはいかない。ではこのようなとき実験者はどうするか？ 純粋の C と化学量論的に整合的な A, B および C の混合物 (つまり、同値な物質座標を持ったある平衡状態での混合物) を純粋 C の代わりにシリンダーに詰めるだろう (→25.2 の脚注の ‘dressed compound’ 参照)。これを反応箱に C のみを選択的透過させる膜³²⁸を介して取り付ける。これが物質座標の利点あるいは威力である。

まとめると、単離できない物質については、仮想的に純粋な場合と化学量論的に整合する平衡混合物 (つまり dressed compound) をシリンダーに入れればいい (→ 演 Ex.25.6)。これでわかるように、本来の随伴化合物の問題 (→25.2) も解消することに注意。

25.7 化学反応による Gibbs エネルギーの変化

(25.1) 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³²⁹、反応による

gemische in äusseren Kraftfeldern [On the thermodynamics of dissociated equilibrium mixtures in external force fields], Z. angew. Math. Phys., **9b**, 490 (1958).

³²⁸ 化学量論的混合物を透過させる選択的透過膜でもいい。

³²⁹ 熱力学は平衡状態のみを扱うから、化学平衡だけを考えることができる。そうすると、読者は、与えられた平衡状態でいかにしてゼロでない $\delta\xi$ が可能になるか、と不審に思うかもしれない。正確にいうと、これは熱力学的変分 (→12.10) の結果である。

Gibbs エネルギーの変化は

$$\delta G = \sum \mu_i \delta \tilde{N}_i = \delta \xi \left(\sum \nu_i \mu_i \right) \quad (25.5)$$

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 (普通は $|\nu_i| = 1$ 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

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (25.6)$$

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 25.5 に現れている $\Delta \mu_i$ だけである．これは

$$\Delta \mu_i = \mu_i^* - \mu_i^\ominus \quad (25.7)$$

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 (25.6) で $\Delta G = 0$ ($\rightarrow$ 19.8):

$$\sum_i \nu_i \mu_i^* = 0 \quad (25.8)$$

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

$$-\sum_i \nu_i \Delta \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus \equiv \Delta G^\ominus \quad (25.9)$$

のようにかける．ここで， $\Delta G^\ominus$ は標準状態での反応系と生成系の Gibbs エネルギーの差，つまり，標準反応 Gibbs エネルギーである．この量が反応を特徴付ける．どうやって $\Delta G^\ominus$ を求めるかについては 25.17 に至る項目参照．

25.8 反応 (Gibbs) 自由エネルギー

25.7 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，(25.9) と同様に，

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad (25.10)$$

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、これは拘束条件付きの平衡状態である →12.3）と反応後に分離した、これまた別の（拘束条件付きの）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³³⁰。 $\Delta G < 0$ であれば熱力学は生成系が生じることに異議を唱えない。とは言っても、それが実現する保証はない（→12.7）。

25.9 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（例えば自由エネルギー変化が大いにマイナスの過程）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³³¹。

もちろんあちこちでくりかえし述べてきたように、熱力学が「大いに可能だ」と言ったところで、過程の速度論とは無関係なので、そのような過程の実現には多大の工夫や試行錯誤（進化過程）が必要である。

25.10 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

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log P_i. \quad (25.11)$$

ここで、 $\mu_i^\ominus$ は標準状態の化学ポテンシャルであった（→17.9, 17.10）。一般の気体でもできるだけこの形が維持されるように圧力の代わりに逃散能 *fugacity* f というものを定義し

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log f_i \quad (25.12)$$

などを書く。もちろん逃散能は測定で決め T, P の関数として今考えている混合物について与えられることとなる。

³³⁰ただし、他の反応とカップルしたりすると 25.9 に見るように、話は違ってくる。

³³¹生命の発生自体そのような過程であると考えられる。

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³³² (→17.14)

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

この場合も理想的でない場合モル分率の代わりに活量 (活動度) *activity* a_i を使って (25.13) の形の式を維持する:

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

しばしば、活量とモル分率の関係を $a_i = \gamma_i x_i$ と書いて、 γ_i を活量係数 (activity coefficient) と呼ぶ。ここでも活動度 a_i あるいは活量係数 γ_i は経験的に決めなくてはならない³³³。

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。したがって、まともな熱力学的関係を使うときには物質座標を現時点での化学組成座標 (つまり反応写像 4.6 による像) で表現しなくてはならない。25.22 にある実例参照。

25.11 ゼロ濃度の化学物質の問題

$A+B \rightarrow C$ において、 C の濃度がほぼゼロであったならば化学ポテンシャルは理想溶液の式でよく近似される (→19.11) から、極めて大きなマイナスの値を持つ。そうするとこの反応から得られる仕事 (例えば電池の起電力として取り出せる) は極めて大きいことになる (→26.15)。しかし、実際にそういうことはまず生じない。なぜか?

これが物質座標が仕事座標とは完全には同じでないことを象徴しているのだ。つまり、仕事座標の多くの場合と異なり、変化速度がそれほどでもない場合でも、物質座標の変化は平衡の予言から大きく外れがちである。

ゼロ濃度化学物質の場合は、十分に待つ時間さえあればいくらでも大きな仕事を取り出しうるはずである。しかし、実際上そう待ってもいられない。これは普通の機械的工作と異なって、化学仕事は少し過程を速めるだけで熱力学が予言する結果から簡単に大きくずれるためである。つまり、機械エネルギーと化学エネルギーには多くの場合質的な差はあるのだ。

³³² 標準状態の異なった取り方もある (→25.14)。ここでは純粋状態 (i.e., $x_i = 1$) が標準状態である。

³³³ これにまつわる困難は電気化学にいやというほど出てくる。例えば pH の定義 26.22。

25.12 化学反応には平衡状態が存在する：熱力学的理解

(25.6) からわかるように閉じた系での化学平衡の条件は、温度圧一定条件下なら

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (25.15)$$

である。左辺の和は反応系のある成分の濃度をいくらでも小さくすることによっていくらでも大きな正にできる (反応系にとって $\nu_i < 0$ なので)。代わりに生成系のある成分の濃度をいくらでも小さくすることでこの和はいくらでも負に大きくなる。そしてこの和は成分濃度と共に連続に変化するので必ず和がゼロになるような組成が可能になる。つまり、いかなる化学反応にも平衡状態が存在する。これは化学の原則 (→4.3 II) と熱力学が (当然ながら) 整合的であることを意味している。

25.13 化学反応熱

ここまででは化学反応を T, P 一定条件下で考えてきたので、反応でたとえ熱が発生してもそれは熱浴に逃げていく。このとき発生する熱をその反応の (定圧) 反応熱という。つまり、一定圧力の下で生成系が持つ内部エネルギーと反応系が持つ内部エネルギーの差が反応熱であるが、圧力一定条件下での系の持つエネルギーとは圧力を一定に保つために必要な体積仕事の寄与を内部エネルギーから差し引いたものだ。それはエンタルピーである (→19.3)。つまり、反応熱 (*reaction heat*) とは

$$\text{反応熱} = (\text{生成系のエンタルピー}) - (\text{反応系のエンタルピー})$$

と定義される。ここで反応熱が正だと吸熱反応 (*endothermic reaction*) が生じること注意到。エンタルピーと Gibbs エネルギーの関係 (Gibbs-Helmholtz の式 (19.7)) を使おうと

$$\Delta H = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial 1/T} \right)_P \quad (25.16)$$

であるが、

$$h_i = \left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial 1/T} \right)_P \quad (25.17)$$

は化合物 i のモルエンタルピー (*molar enthalpy*) と言われる量であり、一般に反応熱は

$$\Delta H = \sum \nu_i h_i \quad (25.18)$$

と表現される。

以上は普通の化学熱力学の教科書通りの書き方であるが、モルエンタルピー h_i と

いう量は、化合物 i 1 モルが持つエンタルピーというような単純な量ではない。それは、反応混合物の持つ総エンタルピーが i の量だけ変化させたときにどれだけ変わるかという量であって、実験的にはほぼ手に負えない量である (→ 演 [Ex.25.3](#))。本書では生成系、反応系ともに各成分を分離した後でしか熱力学量を考えることをしない。そこで、[25.7](#) で見たように、すべて標準量だけ知っていれば扱えるような量しか対象にしない。

25.14 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 (standard enthalpy of formation) $H_f^\ominus$ に基づいて計算される。

($T = 298.15\text{ K}$ での) 安定な状態にあるすべての単体については標準生成エンタルピーは

$$\Delta H_f^\ominus = 0 \quad (25.19)$$

と約束する (みんなが守る規約にする)。単体の生成エントロピー (entropy of formation) は $T \rightarrow 0\text{ K}$ 極限での安定な単体の生成エントロピー (entropy of formation) が³

$$\Delta S_f = 0 \quad (25.20)$$

になるように基準点を約束する (cf. 第三法則 [24.5](#))。これをもとにして $T = 298.15\text{ K}$ での値を求め (→ [25.16](#))、それを $\Delta S_f^\ominus$ とする。こうして、標準 Gibbs エネルギーがもとまる:

$$G^\ominus = H^\ominus - 298.15 S^\ominus. \quad (25.21)$$

一般に、 $H(T) - H^\ominus$ あるいは $S(T) - S^\ominus$ は熱測定で決める (→ [25.15](#), [25.16](#))。

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見ておこう。

25.15 標準生成エンタルピーはどう決めるか³³⁴

$H^\ominus$ 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 $\Delta H^\ominus$ 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 [25.3](#))。

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

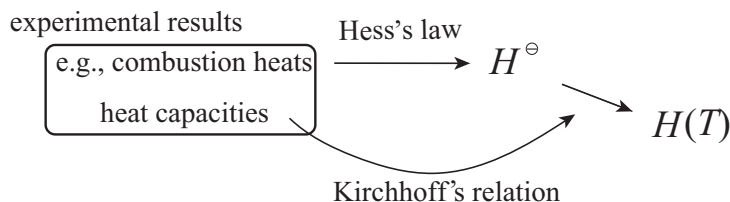
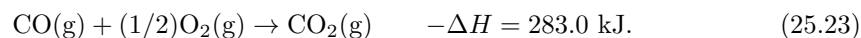
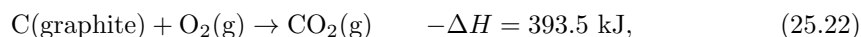


Figure 25.3: どうやって標準エンタルピーを測定できる量から決めるか; まとめ

³³⁴例は Guggenheim p242 からとった。

法的である。これを Hess の法則 *Hess's law* と呼ぶ。次の反応熱は測定できる：

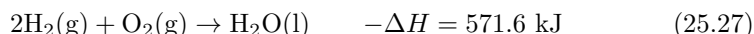
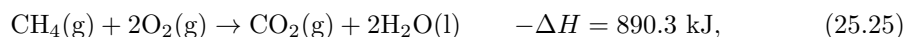


第一の式から第二の式を引けば



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）。例えば、次の燃焼反応



から、



が得られる。これを 298.15 K の値に換算すれば、標準生成エンタルピー $\Delta H_f^\ominus$ が得られる。

そこで、いろいろな温度での ΔH が必要になる。反応 $\sum \nu_i \tilde{C}_i = 0$ については $H_i(T)$ を温度 T における化学物質 i のエンタルピーとして、

$$\Delta H(T) - \Delta H(T') = \sum_i \nu_i H_i(T) - \sum_i \nu_i H_i(T') = \sum_i \nu_i [H_i(T) - H_i(T')] \quad (25.29)$$

である。 C_i を化学物質 i の（定圧）比熱（これは測定可能である）として、

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_i}{dT} = \sum_i \nu_i C_i \quad (25.30)$$

なので（この関係は Kirchhoff の関係 *Kirchhoff's relation* と呼ばれている）、これを積分することで $\Delta H(298.15)$ が得られる。

25.16 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

$$S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0) = R \log \sigma \quad (25.31)$$

が必要である。これから

$$S^\ominus(298.15 \text{ K}) = \{S^\ominus(298.15 \text{ K}) - S^\ominus(\text{crystal}, T \rightarrow 0)\} + R \log \sigma \quad (25.32)$$

となる。 $\{ \}$ の中は熱測定によるエントロピー（calorimetric entropy）と呼ばれる。 σ を知らなくてはならないが、三つの場合がある：

- (1) 簡単な化合物については熱測定によるエントロピーと分光学的測定によるエントロピー（spectroscopic entropy; $S^\ominus(298.15 \text{ K})$ そのもの）は一致する。つまり $\sigma = 1$ である。
- (2) いくつかの簡単な分子 CO, N₂O, NO, H₂O などの場合は結晶の準安定状態から σ が理解で

きる (ここにあげてある化合物については, ここに書いてある順序で σ は, 2, 2, $\sqrt{2}$, および $3/2$ である).

(3) 他の多くの物質については上のような実験データはないので $\sigma = 1$ と仮定する (第三法則, 例えば 24.5 を思いだそう).

(25.32) の $\{ \}$ 中, つまり熱測定によるエントロピーを求めるには, 相変化の寄与 (cf. 17.16) もすべて含めなくてはならない.

25.17 標準生成 Gibbs エネルギー

標準生成エンタルピー $\Delta H_f^\ominus$ と標準生成エントロピー $\Delta S_f^\ominus$ から標準生成 Gibbs エネルギーは

$$\Delta G_f^\ominus = \Delta H_f^\ominus - 298.15 \Delta S_f^\ominus \quad (25.33)$$

ともとまる. 標準状態は 1 気圧の下 25°C である.

生化学では生化学的標準 Gibbs エネルギー biochemical standard Gibbs energy $\Delta G^{\ominus'}$ が使われる. $\Delta G_f^\ominus$ と同様に定義されるが, 化合物が pH=7 の希薄水溶液中にあるものとして計算される. ただし, 水と H^+ の活量はともに 1 と置かれる³³⁵.

25.18 物質座標から化学組成座標をどうやって求めるか

化学平衡の条件は, 熱力学的関係としては物質座標を使って

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N}) = 0 \quad (25.34)$$

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

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \tilde{\mathbf{N}}^e) = 0 \quad (25.35)$$

も成立する. 実際上, 化学ポテンシャルは現時点に系の中にある物質 (つまり化学組成座標) の関数として与えられるのが普通である. しかし, 一般的に言って, 与えられた (つまり系が物質的に閉じられた時点での) $\mathbf{N}$ について $\tilde{\mathbf{N}}^e$ を知っているわけではない. そこで, (25.34) と $\mathbf{N}$ から $\tilde{\mathbf{N}}^e$ を求めることができなくてはならない. 次の条件を満足する反応進行度がなくてはならないことに注意 (→ 演 Ex.25.4):

$$\tilde{\mathbf{N}}^e = \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu} \xi. \quad (25.36)$$

ここで $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \dots)$ である³³⁶. μ_i は $\tilde{\mathbf{N}}^e$ で表現されているから ξ は次の式を満たす (25.10 の注意参照):

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \mathbf{N} + \boldsymbol{\nu} \xi) = 0. \quad (25.37)$$

³³⁵例えば, Chapter 3 of D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry*, 4th Edition (Wiley) を見よ.

³³⁶非化学量論的化合物は, 簡単のために, ここでは考えない.

ここで、 N は系の物質座標 (しばしば、仕込み量である)。 G の N に関する凸性から (25.37) は一義的な解 ξ を持つ。 よって、 (25.36) から $\tilde{N}^e$ を決めることができる。

25.19 化学反応の平衡条件: 化学平衡の法則

化学反応 (25.1) の平衡条件は³³⁷

$$0 = \sum \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^\ominus + RT \log a_i] \quad (25.38)$$

である。 この式は

$$-\Delta G^\ominus \equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^\ominus(T, P) = RT \log \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (25.39)$$

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

$$K(T, P) = e^{-\Delta G^\ominus/RT} = \frac{\cdots a_p^{\nu_p} \cdots}{\cdots a_r^{-\nu_r} \cdots} \quad (25.40)$$

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。 (25.40) を化学平衡の法則 *law of chemical equilibria* とぶ³³⁸。

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。

$$-\Delta G^\ominus = RT \log K \quad (25.41)$$

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 (電気化学の起電力も参照 → 26.15) これを化学反応の親和力 *affinity* と呼ぶことがある。

「原理的に化学反応定数を統計力学的に計算できる」と称するが、理想気体の反応でもない限り必要な化学ポテンシャルを計算することはほとんど不可能と言ってよく、実際上興味深い反応については理論 (的計算) は無意味である。

25.20 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 $\Delta H^\ominus$

³³⁷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 (→ 4.1) ので余計な注意が必要になる。 閉条件を課すべきである。

³³⁸これを質量作用の法則 *law of mass action* と呼ぶのが伝統であるが、このような意味不明の用語はやめよう。

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

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (25.42)$$

がわかる. $\Delta H^\ominus$ 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,

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT} \quad (25.43)$$

も得られる. ここで $\Delta V^\ominus$ 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.

(25.42) 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 (→22.5) の例である. (25.43) もその例である. いうまでもなく, これらは世界が安定だということを示している.

25.21 反応進行度に関する Le Chatelier の原理

化学平衡の条件下で, たとえば, 温度 T を変化させると反応進行度がどう変化するか考えよう. 25.18 にあることなどから明らかであろうが, 注意すべきことは

(1) はじめの (乱されていない) 平衡化学組成は化学組成座標と値が一致する物質座標で記述できる.

(2) 閉じた系での化学反応による化学組成の変化は, 実際の反応の代わりに化学物質の添加あるいは除去 $\delta \mathbf{N} = \{\nu_i d\xi\}$ だけでも実現できる³³⁹.

化学平衡の条件は $\sum \nu_i \mu_i = 0$ で与えられる (→19.8). よって, T, P を変化させた後では

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T + \delta T, P + \delta P, \xi + \delta \xi) = 0 \quad (25.44)$$

となる. ここで上の (2) に留意して,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_j^c} \left(\frac{\partial N_j}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_j \nu_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P,N_j^c} \quad (25.45)$$

³³⁹いうまでもなく, 物質座標の系外からの輸出入は正味としては存在しない. つまり, $\delta \mathbf{N} = \{\nu_i d\xi\}$ を加えた後でも系の状態を物質座標の変化なしに記述できる.

であるから、(25.44) を Taylor 展開して

$$\sum_i \nu_i \left(-s_i \delta T + v_i \delta P + \sum_j \nu_j \mu_{i,j} d\xi \right) = 0 \quad (25.46)$$

が得られる。ここで、偏微分は³⁴⁰

$$-s_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{N}}, \quad \mu_{i,j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_j^c} \quad (25.47)$$

で与えられる。よって、

$$\sum_i \nu_i (-s_i) \delta T + \sum_i \nu_i v_i \delta P + \sum_{i,j} \nu_i \nu_j \mu_{i,j} \delta \xi = 0. \quad (25.48)$$

これから、反応が単位量だけ進行した後のエントロピーの変化は $\Delta S = \sum \nu_i s_i$ なので、例えば P 一定の条件下では

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{\sum \nu_i \nu_i \mu_{i,j}} \quad (25.49)$$

が得られる。 $\mu_{i,j}$ は (G が $\mathbf{N}$ の関数として E と同様凸なので) 正確定であり、輸入した熱 Q を使って $\Delta S = Q/T$ なので発熱反応 ($Q < 0$ あるいは $\Delta S < 0$) では、温度が上昇すると反応は逆行する (ξ が減る)。これは (25.42) よりも Le Chatelier の原理としてはよい表現かもしれない。

25.22 化学物質を加えるときの化学平衡の移動

閉じた系における平衡の移動は温度や圧力あるいは E と V 以外の通常の熱力学座標を変えることでしか可能にならない。これは 25.21 の適当な一般化から明らかである。

今度は、系が閉じてないとし、物質が $\delta \mathbf{N}$ だけ加えられることで系の物質座標が T, P 一定の下で変化するとする。この摂動を加える前に系は平衡状態にあったとするので、その物質座標を摂動前の化学組成座標に一致するように、 $\mathbf{N} = \tilde{\mathbf{N}}^e$ と取っておいていい。平衡条件は

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \tilde{\mathbf{N}}^e + \delta \mathbf{N}) = 0 \quad (25.50)$$

³⁴⁰熱力学の理論的計算、例えば微分するときなどでは、物質量は常に物質座標 $\mathbf{N}$ でなくては数学的意味がないことを思い起こそう。以下に、(25.49) で $\mu_{i,j}$ が正確定だ、というような議論が出てくるが、物質座標を使わなければまったく無意味な議論になることに注意。

である．ここで，熱力学に出てくる関数は原則として物質座標で表現されていることに注意．ここでも $\tilde{N}^e + \delta N$ は物質添加後の物質座標である．こうして得られる平衡状態は [25.18](#) で見たようなやり方で見つけることができる．系の現時点での物質座標は平衡に達した際の化学組成座標と数値的に一致するように取っておけるので ([25.10](#) の重要な注意参照) $\tilde{N}^e + \delta N + \nu \delta \xi$ と置いてよく

$$\sum_i \nu_i \mu_i (T, P, \tilde{N}^e + \delta N + \nu \delta \xi) = 0. \quad (25.51)$$

Taylor 展開の後で

$$\sum_{ij} \nu_i \mu_{i,j} (\delta N_j + \nu_j \delta \xi) = 0. \quad (25.52)$$

となる．たとえば， N_1 だけを変化させるとすると

$$\sum_i \nu_i \mu_{i,1} \delta N_1 = - \sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j} \delta \xi, \quad (25.53)$$

つまり，

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_1^c} = - \frac{\sum_i \nu_i \mu_{i,1}}{\sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j}}. \quad (25.54)$$

ここで，偏微分は $N = \tilde{N}^e$ かつ T, P 一定条件下で計算されているが，すべての化学組成座標の変化を許容している． G の凸性から分母は正である．Maxwell の関係 $\mu_{i,1} = \mu_{1,i}$ を使うと上の式は

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_1^c} = - \frac{1}{\sum_{ij} \nu_i \nu_j \mu_{i,j}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (25.55)$$

を意味する．したがって，

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_1^c} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right)_{T, P} < 0 \quad (25.56)$$

である．

ここでは，常識的に，反応が右に進行すると，生成系の物質の化学ポテンシャルは増え，反応系ではその逆になるような場合を考えよう (そうでない場合の例は演 [Ex.25.7](#))．この場合は物質 1 が反応生成物であると上式の第二項は正なので，第一項は負であり，1 を加えると ξ は減少する．つまり，期待通りに，この反応は左に進み出す．もしも物質 1 が反応化合物であると上式の第二項は負とするのだから，第一項は正になり，1 を加えると ξ は増加する．つまり，期待通りに，この反応は右に (生成系の方に) 進み出す．

26 電気化学概説

26.1 電気化学の原理的重要性

化学座標を仕事座標と熱力学的に対等に扱ってよいことを示す経験的根拠として、電気化学過程にまさるものはない。しかし、電気化学の原理的重要性 (→A.16) を指摘した本はほばない。そこで、そのイロハから一応の基礎までをここに整理しておく³⁴¹。

A.16 に見たように Faraday, Joule その他の熱力学の建設者たちはすでに Daniell 電池 (→26.21) と、水に溶かせば電気伝導を許す電解質 (→26.2) の存在を知っていた。

26.2 電解質と電解解離

Faraday は電解質溶液中で電気を運ぶ‘イオン’は電場をかけるときに発生すると考えたのに対して、Arrhenius³⁴²は 1884 年に彼の電解解離理論を提案した: 電流のないときでも塩(えん)の水溶液はイオンを含んでいる。

1887 年アムステルダムに van't Hoff を訪れて Arrhenius は van't Hoff の浸透圧 (→19.13) の式

$$\pi = icRT \quad (26.1)$$

に現れる i は電離によって影響されることに気づいた。こうして、電解質溶液中では実際に電離でイオンが生じていることが示された。

26.3 Faraday の電気分解の法則

Daniell 電池 (→26.21) では、亜鉛電極において、金属中に電子を残してイオン化が生じる。銅電極では銅のカチオンが電極から電子を奪って電氣的に中性化して金属銅が析出する。こうして、(電池としての) 亜鉛電極は電子を生じマイナス極になるのに対して、銅電極は電子のシンクとしてプラス極になる。

幸いにもこの電池の中で生じている反応は(実践的に)可逆である³⁴³。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

³⁴¹多くの標準的話題が演習 26 に回されている。

³⁴²Svante Arrhenius (1859-1927) https://en.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius. 彼の 1884 年の博士論文の中の最も重要なアイデアは固体結晶の塩は水に溶かすと荷電粒子の対に分解すると言う説明であった。これが彼の 1903 年のノーベル化学賞の受賞理由である。博士論文は Uppsala の教授達に評価されなかった。

³⁴³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

極に亜鉛の金属が析出する。A.16 で見たように、析出した亜鉛の量を測定することで、Faraday などはある過程に参与している電気の総量を測ることができた。

この分野での経験事実の集積は Faraday の電気分解の法則 Faraday's Law of Electrolysis 「電気分解において反応進行度 ($\rightarrow$ 25.4) ξ の変化量 $\Delta\xi$ (モルで計って) は電解質を通過した総電気量 Q に比例する」

$$\Delta\xi = Q/F \quad (26.2)$$

としてまとめられた。ここで、 F は Faraday 定数 *Faraday's constant* ($= e \times N_A = 96485.3321 \text{ C/mol}$) である。ただし、 e は電気素量 $1.60217663 \times 10^{-19} \text{ C}$, N_A は Avogadro 定数 $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

26.4 電気化学的反応は酸化還元反応を実現する

4.3 に化学の三つの原理を述べた。その中の (III) は 26.3 に出てきたような単純な電解反応のみならず任意の化学反応を酸化還元反応として実現できることを述べている。

電子を得ることを還元 *reduction*, 電子を失うことを酸化 *oxidation* と呼んだことを思い起こそう。理論的には共有結合を切ることでイオンを生成しうるから、原理的にはどんな反応もイオンの関与する反応や電子のやりとり、つまり電気化学で実現できるはずである³⁴⁴

例として、 A が酸化され B が還元され、その結果 $C + D$ ができる反応 $A + B \rightarrow C + D$ を考えよう ($\rightarrow$ 図 26.1)。まず、この反応をより立ち入った形 $X-C + B \rightarrow X-B + C$ と書くことにしよう: A は実際には $X-C$ であり、 D は $X-B$ であるとする。ここで A から (実際には X から) 電子が抜かれ、 B へと移される。通常の合成反応ならば、そのメカニズムは次のようなものだろう: 中間複合体 eAB では eX に局在している電子は B によって引き抜かれ、これが $X-C$ の結合を切断することとなり、 X は eB に引き渡されて eD が生成する。

は熱力学ではなく純粋に実用レベルの話だ。すべての電池反応は化学反応だから逆行する反応も原理的には可能という意味で可逆である。しかし、実際には、たとえば、金属が酸化されて非晶質に化けて、巨視的につながった金属相に還元後に容易に戻れないなどということが起こり、実装された電池を蓄電池に使うことが非現実的であったり危険であったりする。そのようなとき電池は不可逆電池と呼ばれる。

³⁴⁴ラジカル反応はどうか、という質問が出るだろう。例えばカルボン酸のアニオンから電子を一つ抜けばラジカルが生じる。これから出発する反応は歴史的にも有名な Kolbe 電解反応などいろいろある。しかし、有機化学ではあまりに生じることが多岐すぎて単細胞どころか原核細胞的な物理屋向けの例はあまりない。

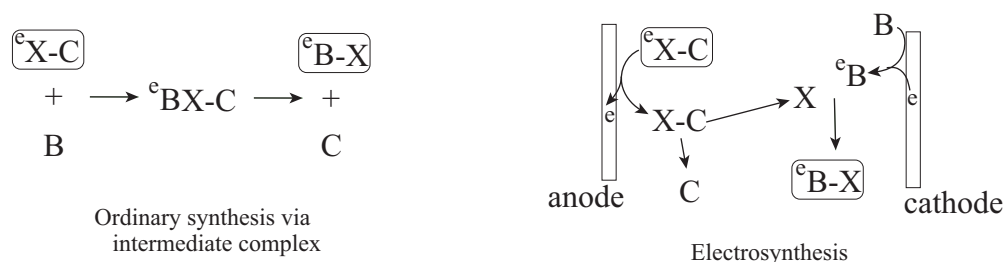


Figure 26.1: 通常の合成と電解合成. ‘e’ は単一の電子を表す. 通常の合成では例えば中間体としてできるコンプレックスの中で一つの電子が^eA から B へと移動し, その結果 A (実は, X-C) が不安定化し, 引き続いて C の放出が起こる. 他方, 電解合成では, アノード (→26.5) がそこに吸着している^eA から電子を引き抜く. この結果 A の不安定化が起こりその分解を引き起こす. 結果として生じた (普通, 正に帯電した) X はカソード (→26.5) に移動する. カソードでは B が電子を獲得して X と反応できるようになり^eD を生成する.

典型的な電気化学反応としては, この反応は次のメカニズムによると考えるのが自然だ: アノード (→26.5) によって^eA から電子が引き抜かれ, これは C を残して (正に帯電した) X の放出を引き起こす. X はカソード (→26.5) に移動し, カソードから電子をもらって^eB となった B と反応して^eB-X = ^eD を生成する (具体例 → 演 Ex.26.1).

26.5 電極の名称

26.4. 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 *cathode*, 陰イオン (アニオン) が近づいて行く電極をアノード *anode* という.

図 26.2 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.

電池 (放電過程) の陽極 (正極, プラス極) はカソードであり, 電気分解 (電解過程) で電流が入って行く電極は陽極 (プラス極) と呼ばれるが, アノードである. プラスマイナス極は静電的な電位の高低で定義されているのでカソード, アノードとはまったく別の概念である. 電気化学や熱力学ではプラスマイナスはややくしくなりうるから使わないほうがいい³⁴⁵.

26.6 水素燃料電池と水の電気分解

電気化学が熱力学にとって枢要であることを例示するために, 水素燃料電池とその逆操作である水の電解 (A.17 に見たように Helmholtz もこれを取り上げている) を見

³⁴⁵ 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.”

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 26.2 の左

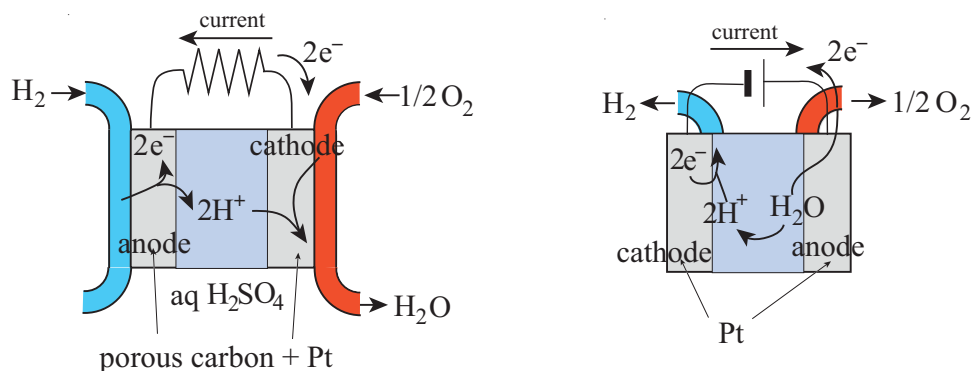


Figure 26.2: 左: 水素燃料電池; 右: 水の電解

図 26.2 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^+ (H^+ として図示) として溶液中に入る。他方の電極では、このイオンは (多分) 電子を獲得しては金属表面に吸着した「発生機の水素」となり、そこで酸素と反応して水を生成する。反応 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 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、この過程はいくらゆっくりでも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 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 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、原理的に $-\Delta G = W$ 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。

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。とは言っても、26.7 に注意してあるように、こうすることで過程が準静的になるわけではない。

26.7 電気化学の熱力学での原理的重要性

図 26.2 の左に示した電流の方向を外部電圧によって反転すると、つまり、外部から印加した電圧がある閾値 (今の場合は電圧 $|\Delta G|/2F$) を超えると、(26.3) を左向きに

駆動できる。これが水の電気分解だ。外部電圧を電流反転ギリギリの閾値におけば反応は平衡に保たれることとなる。

燃料電池の端子間に大きな抵抗をつけるとこの化学反応はいくらでもゆっくり進行するようになるが、これは準静的過程ではない。 ΔG を変えていないからだ (今の場合 $\Delta G \ll 0$)。つまり、このゆっくりなった過程は魔法瓶の中身が冷える過程やポンペにある小さな穴から気体が漏れるのと同じたちの現象である (→6.5 (2))。

電気化学の重要な利点は電極間の電位差を図 26.2 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。

26.8 電気化学的系の実像³⁴⁶

電流は電気化学反応が電極で生じるときにだけ流れる。電流が流れるから反応が生じるのではない。電位差が電流を生じそれがイオンを電極へと駆動し反応が生じるという因果関係が逆立ちした根本的誤解を払拭するために、少し詳しいことを見ておこう (→ 演 Ex.26.2)。

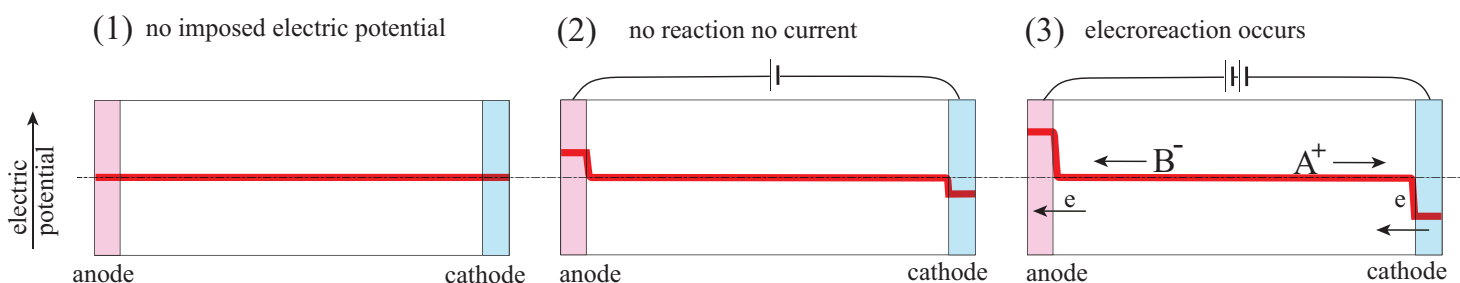


Figure 26.3: 異なった電位差を印加された電気化学反応槽: (1)-(3) については本文をみよ。赤の太線は電位を表す。

最も重要な事実が電極間の電位差がある閾値より下では反応も生じなければ電流も流れないということだ。これは図 26.3 の (1)-(2) に対応している。系に生じるとは、本質的に、電極と電解質溶液の間にできたコンデンサが充電される過程である。図 26.3 にあるように電極と電解質溶液の間に電位は急激に変わる。溶液はイオンを含むがバルク相にはほとんど電場はかかっていないのでイオンが電場で駆動される

³⁴⁶ 本書の電気化学についての批判的コメントは、主に、渡辺 正、金村聖志、増田秀樹、渡辺正義「電気化学」(丸善出版、2001)に準拠する。

ことはない。

図 26.3 の (3) にあるように電位差が電極電位 ($\rightarrow$ 26.15) を超えると電気化学反応が進行し始め電流も流れ始める。

その結果、A がアノードの近くで酸化されそこにカチオン A^+ が溜まり始める。同様に、カソードの近くで B が還元されその近くにアニオン B^- が溜まり始める。これらの過剰な電荷はそれぞれの電極を (拡散過程によって) 去り始め、図 26.3. の (3) に示されているように、電流が流れ始める。(2) と (3) の間の閾値電位差では、調べている化学反応は平衡状態にあり、その化学反応を可逆準静的に進行させることができる。

上で、電極と電解質溶液の間にできるコンデンサに言及したが、現実にはこれは電気二重層でありその厚さは 1 nm 程度である³⁴⁷。したがって、電子は電極と電解質溶液の間のギャップを越えて電極から適当な化学物質へと授受されうることとなる。1 nm 程度のギャップに 1 V 程度の電圧がかかるから、そこでの電場は非常に強いものであることに注意。

26.9 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だろう。 $\mathbf{E}$ を電場、 ρ を電荷密度、そして ε を媒体の誘電率とすると、 $\text{div} \mathbf{E} = \rho/\varepsilon$ ($\rightarrow$ (Ex3.30)) だから、正負電荷の不均衡がなくてはならない。

Avogadro 定数だけの数の電気素量を持つ全電荷は Faraday 定数 *Faraday constant* と呼ばれ $F = N_A e = 0.96487 \times 10^5$ 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過剰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るということだ。

26.10 電気的中性

26.9 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、通常の化学実験室の条件下では、非常に高

³⁴⁷ただし、現実に使われている電池の‘溶液相’はしばしば希薄溶液からは程遠く、電気二重層もずっと (と言ってもせいぜい一桁らしいが) 厚くなりうる。例えば, S. A. Berlinger et al., Cation valency in water-in-salt electrolytes alters the short- and long-range structure of the electrical double layer, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **121**, e2404669121 (2024).

い精度でバルク相は電氣的に中性である．イオン種 i の電荷を (要素電荷 *elementary charge* $e = 1.60217663 \times 10^{-19}$ C を単位にして) z_i ，そして N_i でそのモル数を表すことにする．そうするといかなるバルク相でも，極めてよい近似で，

$$\sum_i z_i N_i = 0 \quad (26.4)$$

である．

26.11 化学組成が同一の相と化学ポテンシャル³⁴⁸

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 2×10^{-14} g だけ余計に銅イオンを含むことになる．つまり，26.9 で議論したように，化学組成をほとんど変えることなく相の電位を大きく変えることができる．26.6 や 26.8 で見たように，この電位変化は化学反応に影響を与える．

したがって，化学組成が事実上完全に一致しているのに電位だけは有意に違う相を考えることに意味がある．つまり，化学ポテンシャルは事実上組成と電位に別々に独立に依存する．閉じた系の電位を $\Delta\phi$ だけ変えると，電荷 z_i を持ったイオン i の化学ポテンシャルは

$$\Delta\mu_i = z_i F \Delta\phi \quad (26.5)$$

だけ変化すると考えてよいこととなる．

この事実を強調するためにイオン種の化学ポテンシャルはしばしば電気化学ポテンシャル *electrochemical potential* と呼ばれる³⁴⁹．しかし，化学ポテンシャルの定義 17.7 によれば，これこそが電場が存在する条件下での本当の化学ポテンシャルであることを忘れてはいけない．伝統的に電気化学ポテンシャルと呼ばれていようと，化学ポテンシャルはこの一つしかない．

(26.5) は化学ポテンシャルが一般に次の形にかけけることを意味する：

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log a_i + z_i F \phi. \quad (26.6)$$

ここで，はじめの二項は普通の‘電気化学的でない’化学ポテンシャルなので，普通の化学ポテンシャル $\mu_i^{non} = \mu_i^\ominus + RT \log a_i$ と電位に依存する項 $z_i F \phi$ の和として電気化学ポテンシャルは書かれるように見えるが，上で注意したように，(26.6) 一体で化学ポテンシャルなのだ．実際， μ を μ^{non} と $zF\phi$ に一義的に分割することは， ϕ の

³⁴⁸ この項目は Guggenheim の説明によっている．

³⁴⁹ 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．

値に絶対的な意味がないから，不可能である³⁵⁰．

26.12 Volta 電位と Galvani 電位の差

二相を比べるとき，その外部電位の差は Volta 電位差 *Volta potential difference*，内部電位の差は Galvani 電位差 *Galvani potential difference* と呼ばれる (図 26.4)．

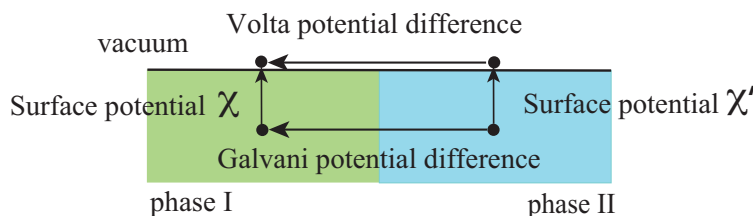


Figure 26.4: Galvani および Volta 電位差; 後者のみが測定できる

われわれに直接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 χ , χ' が測定できないからだ．

26.13 電気化学系でも加法的熱力学を使っているのか

2.12 で見たように，一般的に言って，遠距離相互作用は，エネルギーの加法性に反し，したがって，そのような相互作用がある系は熱力学が対象とする系の基本的な性格—加法性—を失ってしまう．電気化学的な系では電場があからさまにかけられているが，そのような系を通常の熱力学の対象にしてよいのか．

ここで電気化学において外から電場が印加されている系は常に電導性を持った系であることに注意しよう．その結果バルク相の内部に平衡状態で電場がかかっていることはない．電場は常に異なったバルク層の界面間にのみかかっている，裸の電荷も界面にしかない (→26.8)．その結果，表面電位差 (→26.12) にもとづく強い電場が界面の間には存在するが，示量的な熱力学量にそれらは影響を持たない．もちろん精密に言えば電荷の不均衡は存在しなくてはならない (→26.9) が無視できる微々たる不均衡である (→26.10) ので，熱力学では無視してよい．

こうして，電気化学系においても電磁相互作用による遠距離相互作用の効果は考える必要がなく，通常の加法的な熱力学を無制限に使うことが許される．

26.14 電子の化学ポテンシャル

金属が水溶液中にイオン化して溶け出すとき電子は分離して金属相に残る．二つの

³⁵⁰ 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．

金属が電氣的に接続され電流が流れないとするとその間には電子の交換に関する平衡条件が成り立っているはずである．そこで，相 α にある電子の化学ポテンシャル *chemical potential of electrons* μ_e^α を導入するのが便利だ．

もしも，二種類の金属 α と β が接触し平衡にある (つまり，電流が流れない) ならば，次の等式が成り立つ:

$$\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta. \quad (26.7)$$

もしも，同じ金属 α でできている金属片 A および B が，それぞれ，異なった電位 ϕ^A および ϕ^B にあるが他の条件は同じであるとしよう．そのときは (図 26.5 参照)，(26.5) は

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

を意味する．ここで負号がついているのは電子の電荷は負だからだ．

基準点 (通常無限遠点) に対する電位がゼロの金属中の電子の化学ポテンシャルに $\ominus$ をつけるとすると

$$\mu_e^M = \mu_e^{M\ominus} - F\phi^M. \quad (26.9)$$

と書けるだろう．今後これを電子の化学ポテンシャルの式として採用する．

もしも，図 26.5 にあるように， β でできた金属片が A にある α 金属片と電氣的に接していて，別の γ でできた金属片が B にある α 金属片と電氣的に接しているならば，(26.7) は

$$\mu_e^{\alpha A} - \mu_e^{\alpha B} = \mu_e^{\beta A} - \mu_e^{\gamma B} = -F(\phi^A - \phi^B). \quad (26.10)$$

を意味する．

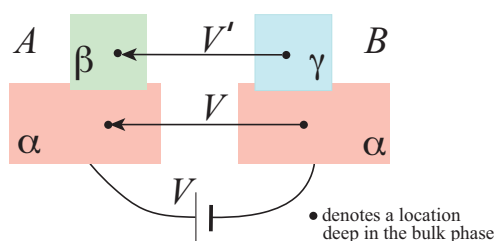


Figure 26.5: 接触した金属と電位差

図 26.5 接触した金属と電位差

金属 α, β, γ は異なった金属とする． A および B にある α でできた金属片は互いに絶縁されているが，一種類の金属 (たとえば α) でできた電線で電池に繋がれている．金属 β は A にある金属 α と電氣的に接している．金属 γ は B にある金属 α と電氣的に接している． $A\alpha$ と $B\alpha$ の Galvani 電位差

(→26.12) は V であり, それらの間の測定可能な Volta 電位差 (→26.12) と一致する. 電位差 V' は $A\beta$ と $B\gamma$ の間の Galvani 電位差であるが, 金属の表面電位 χ (→26.12) が測定できないので直接は測定できない. $\phi^A - \phi^B$ は V' ではない.

26.15 平衡電極電位と Nernst の公式

電極反応は電極相 M と溶液相 S の境界で生じる. そこでこの組み合わせを半電池 (half cell) と呼び, その電極電位 *electrode potential* E は次のように定義される:

$$E = \phi^M - \phi^S. \quad (26.11)$$

ここに ϕ^X は相 X の (Galvani) 電位 (→26.12) である. 図 26.4 を思い起こそう. 相境界にできた電気二重層にかかっている電圧が電極電位である. 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 *equilibrium electrode potential* と言われる.

n 価の金属イオンが金属になる次の還元反応 (cf 26.4) を考えよう:



必要な化学ポテンシャルは (金属固体 M の活動度は 1 である)

$$\mu_{M^{n+}} = \mu_{M^{n+}}^\ominus + RT \log a_{M^{n+}} + nF\phi^S, \quad (26.13)$$

$$\mu_M = \mu_M^\ominus, \quad (26.14)$$

電子については (26.9) で与えられる. そこで平衡関係は

$$\mu_{M^{n+}} + n\mu_e^M = \mu_M. \quad (26.15)$$

すべての具体的な表式をこれに代入すると

$$\mu_{M^{n+}}^\ominus + RT \log a_{M^{n+}} + nF\phi^S + n(\mu_e^{M\ominus} - F\phi^M) = \mu_M^\ominus. \quad (26.16)$$

つまり,

$$nF(\phi^M - \phi^S) = \mu_{M^{n+}}^\ominus - n\mu_e^{M\ominus} + RT \log a_{M^{n+}} - \mu_M^\ominus = -\Delta G \quad (26.17)$$

が得られる. ここで ΔG は還元反応 (26.12) による Gibbs エネルギー変化である. よって,

$$E = \phi^M - \phi^S = -\frac{\mu_M^\ominus - \mu_{M^{n+}}^\ominus - n\mu_e^{M\ominus}}{nF} + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (26.18)$$

ここで

$$E^{\ominus} = -\frac{\mu_{\text{M}}^{\ominus} - \mu_{\text{M}^{n+}}^{\ominus} - n\mu_e^{\text{M}\ominus}}{nF} = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{nF} \quad (26.19)$$

とおくと,

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \log a_{\text{M}^{n+}} \quad (26.20)$$

が得られる。 $E^{\ominus}$ は標準還元電位 *standard reduction potential* と呼ばれ, 上の公式は Nernst の式 *Nernst's equation* と呼ばれる³⁵¹。

$-\Delta G$ が大きいほど反応は生成系に偏るから, 還元電位 E が大きいほどイオンは還元されやすい (電子を捕獲しやすい)。

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

$$\frac{RT}{F} = \frac{k_B T}{e} = \frac{1.380649 \times 10^{-23} \times 298.15}{1.60217663 \times 10^{-19}} = 2.569258 \times 10^{-2} \text{ V} = 25.7 \text{ mV} \quad (26.21)$$

である。

(26.20) の変種は金属イオンが不溶性の塩として電極に固着する場合の公式である。代表例は銀-塩化銀電極で, その還元反応は



固体の活動度は 1 なので

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (26.23)$$

が得られる。

26.16 標準還元電位

26.15 からわかるように, もし標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta G^{\ominus}$ を知っていれば, 標準還元電位を求めることができる。

非イオンの化学種については $\Delta G^{\ominus}$ をいかに求めるか 25.17 で触れた。イオン化学種については, (26.19) に示されているように, $E^{\ominus}$ は観測できない³⁵² 電子の化

³⁵¹還元電位はしばしば酸化還元電位 *redox potential* と呼ばれるが, この電位は還元反応による Gibbs エネルギーの変化に対応するので, 本書では「酸化還元電位」という紛らわしい言葉は絶対に使わない。

³⁵²本当に観測不可能なのか? 原理的に不可能ということではないが, それは表面電位に依存するので, 電子を固体外部からその奥深くに動かさなくてはならず実験的に実現するのは極めて困難である。

学ポテンシャルを含んでいる。したがって、金属イオンの還元電位(つまり半電池の起電力)を実験で測定することは不可能である。

しかし、二つの異なったイオン種の化学ポテンシャルの差は測定できる。そこで、実際的には、ある特定のイオンの還元電位を0と便宜的に置く(約束する)ことが可能である。

そこで Nernst は水素イオンの標準状態での還元反応



の還元電位(→26.17)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³⁵³。いかなる電極についても平衡電極電位の絶対値は測定できないから、どんな規約でも測定と矛盾することはないので、最も基本的な電極を基準点として使うことを Nernst は提案したのである。

26.17 標準水素電極: SHE

Nernst が使うことを提案したのは標準水素電極 standard hydrogen electrode (SHE):は次の構成を持っている(→図 26.6 左):

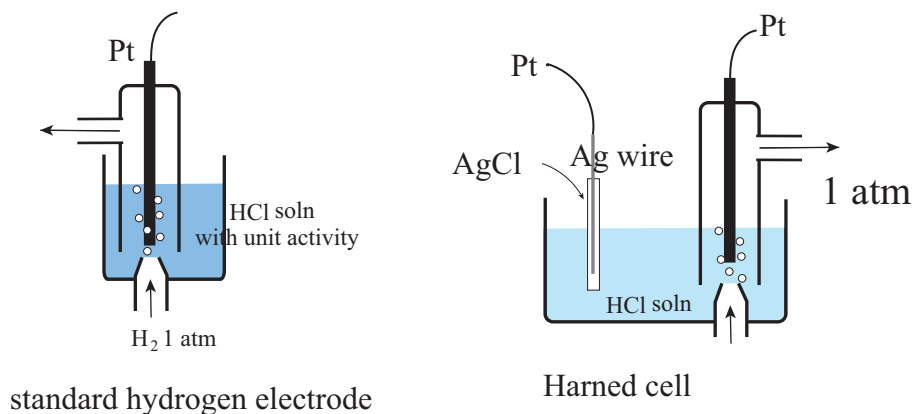
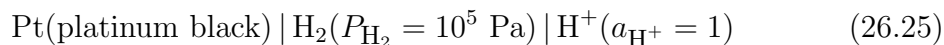


Figure 26.6: 左: 標準水素電極, 右: Harned 電池

電極反応は(26.24)にある。したがって、水素電極の電極電位は

$$E_{\text{SHE}} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2}^\ominus}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (26.26)$$

³⁵³実際には、水素半電池を使うのは不便なので、標準水素電極で格正したもっと使いやすい電極を使う。

と書ける．ここで，

$$E^\ominus = -\frac{\mu_{\text{H}_2}^\ominus - 2\mu_{\text{H}^+}^\ominus - 2\mu_e^{\text{Pt}\ominus}}{2F} \quad (26.27)$$

である．使われている水素ガスは標準状態 ($P^\ominus = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T^\ominus = 298.15 \text{ K}$) にある．したがって，標準水素電極について (26.26) は

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E^\ominus + \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \quad (26.28)$$

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 (26.28) において $E^\ominus = 0$ 」である．pH の定義は $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ ³⁵⁴ であるから (→26.22) 標準水素電極電位は次のように約束される：

$$E = -\frac{RT \log 10}{2F} \text{pH} \quad (= -0.0591 \text{ pH at } T = 298.15 \text{ K}). \quad (26.29)$$

上記の還元電位の基準でいろいろな物質 (イオン) の還元電位を決めることは，還元電位を決めたい半電池と水素電極を組み合わせる構成した電池の起電力を測定することである (→26.18．標準還元電位 *standard reduction potential* $E_{\text{red}}^\ominus$ は半電池の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 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ³⁵⁵ の状態で，金属の活動度は 1 とする．結果は，たとえば，[https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)) にある表にまとめられている．

26.18 電気化学反応を実現する電池: Galvani 電池

(26.19) にある $E^\ominus$ はそのあらわな表示に見るように μ_e を含んでいるので，測定はできない．そこで，電子の化学ポテンシャルが出てこないように酸化反応と還元反応を組み合わせる完全な化学反応にしなければならない³⁵⁶．このような反応を実現するための装置は Galvani 電池 *Galvanic cell* と呼ばれる．これは化学エネルギーを仕事に変換する装置である．このゆえに，その存在は今までも強調してきたように，熱力学にとって根本的な重要性を持つ．

半電池 *half cell* は接触した二つの部分 M と S からなる系である．ただし，M は電子電導性を持ち S はイオン電導性を持つとする．電池は二つの半電池がイオン電導

³⁵⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode.

³⁵⁵現在では標準圧力は 1 atm (1.013 bar) ではなく 10^5 Pa である．

³⁵⁶より詳細は次の 26.19 の末尾および演 Ex.26.13 の冒頭参照．

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

$$E = M | S$$

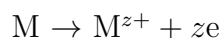
このとき，二つの半電池を組み合わせた Galvani 電池 C は一般に次のように表現できる：

$$C = E_1 \blacksquare E_2 = M_1 | S_1 \blacksquare S_2 | M_2.$$

ここで， $\blacksquare$ は二つの半電池 E_1 と E_2 の接触を表している．この記法は本書のみの記法である；一般の教科書では， $\blacksquare$ を $\parallel$ と書くときは，二つの異なったイオン電導相の接触を表す．そうでない場合は， $|$ と書く．ここではこの区別をしたくないとき $\blacksquare$ を使う．

26.19 電池の中での正の反応方向：IUPAC の規約

電池 C ($\rightarrow$ 26.18) 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．(26.30) は還元反応の逆行したもの (酸化反応) なので，電池の起電力 ($\rightarrow$ 26.20) 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．

注意深い読者は，話はそんなに単純でないだろう，と思っているに違いない．(26.30) と (26.31) を加えて (26.32) になると上には書いてある．もちろん，普通の意味で生じている反応は (26.32) には違いない．だが，ここでは電気化学として電子もまともな「化学物質」として扱われている．(26.30) に現れる ze は金属 M_1 中の電子であり，(26.31) のそれは金属 M_2 中の電子のはずだ．従って両者の化学ポテンシャルが等しいはずはないから，(26.32) のように単純に相殺してはならないだろう．これは実験的には Galvani 電位が測定できないことに関係してくる．

26.20 電池の起電力

26.18にある電池 C の起電力 *electromotive force* E は図 26.7 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

$$E = \phi_2 - \phi_1 \quad (26.33)$$

である。

この場合酸化反応は電極 1 で、還元反応は電極 2 で生じる。つまり、外部回路から見ると、電子は M_1 から供給されて、 M_2 に吸収される。これは IUPAC の規約の電池反応の正の方向と整合している (→26.19)。言い換えるとこの電池での反応は、大雑把に言えば、次のようなものだ:



ここでは簡単のためにイオンはすべて一価だと仮定した: $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$.

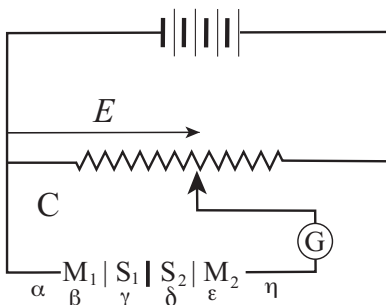


Figure 26.7: 電池の起電力: 測定法あるいは定義

Fig. 26.7 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 を測定するとき電流が流れていないことを調べるための検流計である。この E が電池 C の起電力である。26.14 にすでに書いてあるように、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. 演 Ex.26.13)。演 Ex.26.13 と合わせて、電線と電池の各部分を構成する物質相に $\alpha, \beta, \dots, \eta$ を割り振っている。このユニットでは簡単のために $\alpha = \beta =$ 金属相 M_1 , $\epsilon = \eta =$ 金属相 M_2 の場合の式が書いてある。実は、これは演 Ex.26.13 で見るように、現実的でない、

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

(→26.15):

$$E_2 - E_1 = E_2^\ominus - E_1^\ominus + \frac{RT}{F} \left[\log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_2}} - \log \frac{a_{M_1^+}}{a_{M_1}} \right]. \quad (26.35)$$

つまり，金属の活量は1だから

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \log \frac{a_{M_2^+}}{a_{M_1^+}} \quad (26.36)$$

と書きたくなる．しかし，演 Ex.26.13 で見る通り， S_1 - S_2 の間の電気的な食い違い (液間電位) は一般的には無視できない (ので上式は‘おおよそ’なのである)．

26.21 Daniell 電池

亜鉛および銅の半電池から作った Galvani 電池は歴史的に重要で発明者に因んで Daniell 電池と言われる:

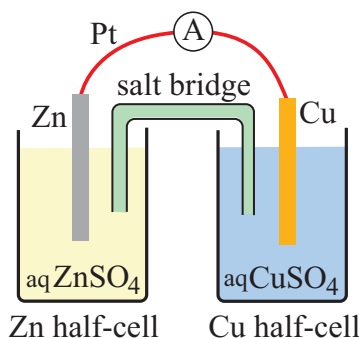


Figure 26.8: Daniell 電池

だが塩橋を使っているので実質的には液間電位は無視してよく，理想的な半電池の結合によって次の酸化還元反応 (亜鉛の酸化と銅イオンの還元) が生じると考えてよい:



結局，この電池の起電力は

$$E = E_{\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (26.38)$$

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 $0.337 + 0.7628 = 1.0998 \text{ V}$ である．

26.22 pH

水の分子は次のような反応をする:



この反応の平衡定数 K_W は

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = K_W \quad (26.40)$$

とかけ, この場合 K_W は水のイオン積 *ionization product* と呼ばれ, ほぼ 10^{-14} である. これは $a_{\text{H}^+} \approx 10^{-7}$ ということだ³⁵⁷.

溶液の pH pH は次のように定義される:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}. \quad (26.41)$$

したがって, 純水の pH は ≈ 7 である. (26.28) に見たように, 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水素イオンの活動度を定めることはできない.

水素イオンのモル濃度が既知の水溶液を作ることにはできる (たとえば純粋の HCl を使って) が, その活動度を直接的に測定する方法は存在しない. そこで ‘IUPAC Gold Book’ (Compendium of Chemical Terminology)³⁵⁸ は次のことを明瞭に認める:

1. 活動度の計算は単一イオンの活量係数を含むので, pH を独立の実験で測定することはできない. したがって, 上の定義は概念的な定義にすぎない (→ 演 Ex.26.8). つまり, 定義は操作的でない.
2. 一次的な³⁵⁹ pH 標準を確立するためには, すべての測定の結果とその誤差が完璧に追跡可能なことが保証されている「一次的測定方法」の概念の適用が要請される. 実験に出てくる変数を決める理論の限界は, 方法の不確かさの推定に含まれなくてはならない.

pH の一次的測定の方法は Harned 電池 (→ 図 26.6) として知られている物質移動のない電池 (cell without transference) の使用を含む:



³⁵⁷ イオンの非常な希薄溶液なので活動度はモル濃度に等しい. したがって, $a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \approx 10^{-7}$ などとなる.

³⁵⁸ <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04524>.

³⁵⁹ 原文は primary. 基本的なというほどの意味.

この電池の起電力の式を書き換えると

$$-\log_{10}[a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}] = \frac{E - E^\ominus}{(RT \log 10)/F} + \log_{10} m_{\text{Cl}^-} \quad (26.42)$$

が得られる。ここで m_{Cl^-} は塩素イオンの mol/kg で測った質量濃度である。この式の右辺にある量はすべて測定できる。 γ_{Cl^-} の値は Debye-Hückel 理論に基づいて計算することにする (これを Bates-Guggenheim の規約という)。ここに説明された手続き込みならば pH の操作的定義が与えられたことになる。

Ex.1 演習：まえおき

Ex.1.1 Lagrangian と Vainberg の定理

これを正当化する議論は説得的でない。エントロピーは変分原理を与えるという点で Lagrangian のようなものだから、このアプローチは古典力学が Lagrangian から出発するのと同程度に自然だ、という議論が最も普通かもしれないが大きな違いを無視してはいけない。Newton の運動方程式と Lagrangian 形式の関係は、運動方程式を汎関数積分することで Lagrangian がもたってしまうことからわかるように、それはポテンシャル論の汎関数版であり（[見よ](#)）、ほぼ自明である。これに対して、エントロピーを、エントロピー抜き熱力学の体系（がそもそもあるとして）から、逆問題的直截さで出せるとは考えにくい。Thomson がエントロピーに至るどころかそれをはじめは理解もできなかったという教訓を噛み締めるべきだろう。

Ex.2 演習：平衡状態 — 準備 I

Ex.2.1 いわゆる第ゼロ法則とその問題点 はじまり

多少「進んだ」熱力学の教科書では第ゼロ法則「系二つが熱平衡にあるとき、その一つが第三の系と熱平衡にあれば、残りの系もこの第三の系と熱平衡にある」を経験事実として指定し、これから温度の存在を論証する。代表例は久保の大学演習の第 1 ページ目である³⁶⁰。経験法則「熱接触による平衡関係は同値関係である」が第ゼロ法則である。これから温度概念が導けることが第一章の演習問題 23 として述べてある（??を見よ）³⁶¹。しかし、同値関係だけでは温度の存在は論証できない（簡単な反例は [Ex.2.3](#) にある。物理的に常識的な温度を導こうとすると、いろいろな付帯条件が必要である。

久保演習書の答は次のように始まる。 x_A で系 A の状態変数とする。

A と B が平衡にあるとき x_A と x_B の間に一つの関係が存在する [1]。これを

$$F_C(x_A; x_B) = 0 \quad (\text{Ex2.1})$$

と書く。同様に、B と C とが平衡にあれば

$$F_A(x_B; x_C) = 0. \quad (\text{Ex2.2})$$

これが論証の出発点である。第ゼロ法則から、A と C も平衡にあるから (Ex2.1) と (Ex2.2) から

$$F_B(x_C; x_A) = 0 \quad (\text{Ex2.3})$$

という関係が導かれるはずである

問題 ここまでに初等的な論理ミスがある。それは何か？

以上の条件では、A と B が熱平衡にあるならば (Ex2.1) が成り立つことを要求しているが、A と B が熱平衡にない時にはこの関係は成り立たないことが保証されていない。つまり「A と B が熱平衡にある」ことと $F_C(x_A; x_B) = 0$ が同値でなくてはならない。これは保証されていない。したがって、論証の結果と熱平衡関係が同値である保証がない。つまり、熱平衡関係にない時でも成立する関係が論証されていないという保証がない。したがって、熱平衡にあれば温度が一致するという

³⁶⁰ただし、その記述は熱平衡状態の定義が不十分であり、熱平衡の定義も「接触」の意味が不明なので、まともには意味をなしていないが、ここでは、「熱接触」「熱平衡」はまともに定義されているとしよう。

³⁶¹《 いわゆる第ゼロ法則の歴史 》 熱平衡が同値関係であり、それから温度概念が導けることを式を使ってはっきりと述べたのは C. Caratheodory, Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Math Annalen **67**, 355 (1909) である。ただし、証明はない。さらに、「第ゼロ法則」などという名前がついているわけでもない。彼が「経験温度」を必要としたのは、積分因子が「経験温度」だけの関数であるから、絶対温度と呼べる、というためであった。M. Born, Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, Physik Z **22**, 218, 249, 282 (1921) <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015020056829&view=1up&seq=254> が Caratheodory 流の熱力学を紹介しているのだが、その中でも単に原報がコピーされているだけ。Maxwell は「第ゼロ法則」を第一、第二法則が認識されたのちに、原理の一つと認めたので、Fowler がそのように名付けたと Sommerfeld が書いていると Wikipedia にはある。Maxwell の意図は「熱には一種類しかない」ことを主張することであった。

ことの論証はできるかもしれないが、温度が一致するからと言って熱平衡にある保証は論証されない。つまり、熱平衡と温度の一致の等価性の証明にならない。

したがって、この解答の論証をさらに追う意味はない。

しかし、たとえ「A と B が熱平衡にある」ことと $F_C(x_A; x_B) = 0$ が同値であることが保証されても、いろいろと難しい問題が現れる。実際、反例があるのだが、教訓的なものでもう少しこの「論証」を眺めよう。

Ex.2.2 温度存在の論証 終結

Ex.2.1 から温度存在の論証は次のように続く。

(Ex2.1) と (Ex2.2) を $x_B = (y_B; z_B)$ の第一成分について解き

$$y_B = \phi_C(x_A; z_B); y_B = \phi_A(x_C; z_B) \quad (\text{Ex2.4})$$

が得られたとすると

$$\phi_C(x_A; z_B) = \phi_A(x_C; z_B) \quad (\text{Ex2.5})$$

は (Ex2.3) と等価でなくてはならない。したがって (Ex2.5) は z_B のいかんによらず成り立つから、実は

$$f_A(x_A) = f_C(x_C) \quad (\text{Ex2.6})$$

という形の等式と、等価である。ゆえに (Ex2.3) も (Ex2.6) の形に等価である。同様の議論により (Ex2.1), (Ex2.2) も

$$f_A(x_A) = f_B(x_B), \quad (\text{Ex2.7})$$

$$f_B(x_B) = f_C(x_C) \quad (\text{Ex2.8})$$

に等価である [3]。そこで $\theta_A = f_A(x_A)$ などと置くことにより平衡条件が $\theta_A = \theta_B$ などと表現されることとなる。

問題 (Ex2.4) を導く議論には数学的に穴がある。それは何か？

こう質問されれば答えを見つけるのは容易だろう。さらに続く議論にも穴があるが、それはさておき、(Ex2.4) を出すのに、無造作に「(Ex2.1) と (Ex2.2) を y_B について解く」と言っているがその解の存在もその一義性も (そして連続性も) 一切仮定であるから、この先の議論はいわば generic な幸運を祈った「論証」となる³⁶²。

この結果、(Ex2.5) が (Ex2.3) と等価であるかどうかは解があっても一義性はわからないのでなんとも言えない。

さらに、(Ex2.8) に出た f_A が (Ex2.6) のそれと同じにとれるかどうかは自明ではない。同様なことは残りの関数についても言える。もちろん得られた温度が状態の連続関数である保証はない。

さらに初等的疑問を述べると、熱平衡関係は一つの一価の関数関係で表現できると仮定していいとは、何が教えるのだろうか？ そもそも熱平衡関係を (??)ex4.1) などのような数学的関係に翻訳していいかどうかの吟味がいるのではなかろうか。そのような議論を寡聞にして筆者は知らないが、自明なのだろうか。

Ex.2.1 で指摘した初等的ミスを許すと、どんな系にも定数、たとえば 0 を割り振る関数、つまり上の解答の記法を使うと $f_A(x_A) \equiv 0$ が条件を満たす。熱平衡にあればもちろんすべての f は一致する。そのとき恒等的にゼロであるような写像 F は定義可能だ。逆もいつでも正しい。要するに恒等的に (空疎に) 正しい主張が排除されていない。

これは揚げ足取り的議論に聞こえるかも知れないが、揚げ足を取られないで済むような関数が存在するということが熱平衡条件だけから常に主張できるか、というところが問題の核心なのだ。それは以上の議論を真面目な数学にした議論³⁶³の非自明さからわかる。

Ex.2.3 従来の第ゼロ法則は温度の存在を意味しない：簡単な反例³⁶⁴

第ゼロ法則と温度存在の関係は Caratheodory の主張として次のように定式化されている：

S_i を熱力学的系 i の状態空間とし ($i = 1, 2, 3$)、十分滑らかな関係 $F_{ij} : S_i \times S_j \rightarrow \mathbb{R}$ で次の関係を満足するものが存在すると仮定する：

系 Σ_i と Σ_j それぞれが状態 s_i および s_j にあって熱平衡関係にあるとき、そしてそのときに限り $F_{ij}(s_i; s_j) = 0$ が成立する ($i, j \in \{1, 2, 3\}$, ただし $i \neq j$)。

さらにこれらの関数は次の条件を満足する：

$$(1.1) \quad F_{ij}(s_i; s_j) = 0 \iff F_{ji}(s_j; s_i) = 0.$$

$$(1.2) \quad \text{もしも } F_{ij}(s_i; s_j) = 0 \text{ かつ } F_{jk}(s_j; s_k) = 0 \text{ ならば } F_{ik}(s_i; s_k) = 0.$$

これらの関係の存在は連続関数 $t_i : S_i \rightarrow \mathbb{R}$ ($i \in \{1, 2, 3\}$) で次の性質を持つものが存在することを意味する：

$$t_1(s_1) = t_2(s_2) = t_3(s_3) \iff F_{12}(s_1; s_2) = F_{23}(s_2; s_3) = F_{31}(s_3; s_1) = 0.$$

³⁶²後で出てくる Gibbs の相律の証明と同様の雑な論証である。

³⁶³Terry D. Lenker, Caratheodory's Concept of Temperature Synthese, **42**, 167 (1979)

³⁶⁴G. WHAPLES, Caratheodory's Temperature Equations, J. Rational Mech. Anal., **1**, 301 (1952).

Whaples は、この主張が成立しないことを次の反例で示した:

$S_1 = S_2 = S_3 = \mathbb{R}$ とし、 $F_{ij} = \sin[\pi(s_i - s_j)]$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) と置く.

このとき、 $F_{12}(s_1; s_2) = F_{23}(s_2; s_3) = F_{31}(s_3; s_1) = 0$ であるときそしてそのときに限り $t_1(s_1) = t_2(s_2) = t_3(s_3)$ であるような連続関数 $t_i : S \rightarrow \mathbb{R}$ ($i \in \{1, 2, 3\}$) は存在しない.

ここでこの証明を問題にしてもいい.

F についての条件は $s_1 = s_2 = s_3 \pmod{1}$ を意味する. $S_1 \times S_2 \times S_3$ の中にある状態の組 $(0, 2, 3)$ および $(1, 2, 3)$ は $t_1(0) = t_1(1)$ かつ $s \in (0, 1)$ について $t_1(s) \neq t_1(0)$ を意味する. ここでもしも t_1 が連続なら $\alpha, \beta \in (0, 1)$ でしかも $t_1(\alpha) = t_1(\beta)$ であるようにできる (中間値の定理). しかし、 $\alpha \equiv \beta \pmod{1}$ は成立しない. したがって t_1 は (存在しても) 連続ではあり得ない.

この反例は、従来の第ゼロ法則では大域的な温度は決まらないことを意味する.

Ex.2.4 従来の温度存在の証明 Ex.2.1 の修正の努力

ここでは、熱力学の体系に不要ではあるが、Ex.2.1, Ex.2.2 にあることの問題点をはっきりさせつつ、経験温度の存在を示す. ただし、「仕事座標」とか「内部エネルギー」とかこまめに説明していない. これだけからも、いわゆる第ゼロ法則をはじめに持ってくると順序良い熱力学の説明はできないことがわかる. Caratheodory のオリジナルでは第一、第二法則を説明した後でしか以下の命題には言及していない.

以下の説明ではいろいろな関係の微分可能性を仮定しない.

A と B の間の熱平衡条件はこれら二つの系の熱力学座標間に、ある関係が成立することを意味するので、次のような関数関係

$$F_C(E_A, X_A, E_B, X_B) = 0 \quad (\text{Ex2.9})$$

として書けるだろう. ここで E は内部エネルギー、 X は仕事座標全部である. さらにこの二つの状態が熱平衡にないときにはこの等式は成立しないものとする.

しかし、問題は、熱平衡が唯一の (つまり、関数関係として独立でない関係が他にない) 関数関係で書けるか、である. もし一つ以上独立な関係があったならば、熱接触によって交換されるものが一つでないことを意味するだろう. つまり「熱は一種類である」という Maxwell の主張がこの等式であると考えるべきである. 熱力学の第一とか第二法則をこまめに書き出さないならば、「(Ex2.9) のようなスカラー関数が存在することが熱平衡と同値である」というのはいわゆる第ゼロ法則の前にあるべき原理 (Maxwell の原理と言っていいだろう) とすべきであろう.

ここで、いまの問題は三つの系について完全に対称なので、文字の巡回置換について書いてあることがすべて対称であるようにしておく (つまり、同時に $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$, および $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ としても関係式は成立し続けるように書く).

熱力学の第ゼロ法則は

$$F_C(E_A, X_A, E_B, X_B) = 0; F_B(E_C, X_C, E_A, X_A) = 0 \Rightarrow F_A(E_B, X_B, E_C, X_C) = 0 \quad (\text{Ex2.10})$$

ということだ. $F_C = 0$ および $F_B = 0$ それぞれから E_A を解いて、結果を新たな関数 ϕ_B など導入して次のように表現する:

$$E_A = \phi_B(X_A, E_B, X_B) = \phi_C(X_A, E_C, X_C). \quad (\text{Ex2.11})$$

もちろんここでこの解の一義存在は仮定されている. この第二の等式は X_A については恒等式だから、 X_A に適当に都合のいい値を入れて

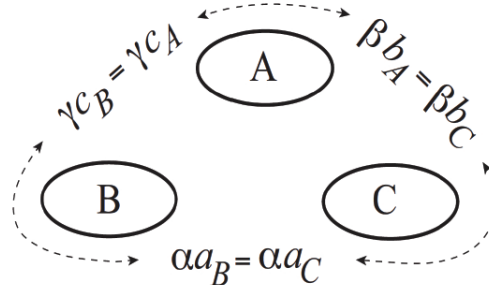


Figure Ex2.1: 経験温度が定義できることの証明

Fig. Ex2.1 熱平衡条件から (Ex2.12), (Ex2.13) および (Ex2.14) が得られた. $\beta b_A = \gamma c_A$, $\alpha a_B = \gamma c_B$, および $\beta b_C = \alpha a_C$ (点線矢印の間の関係) が示されるとそれぞれの系に状態関数としての温度が定義でき、しかもそれらすべての値が一致することの証明が終わる.

よいのでそれは結局次の関係式の成立を意味している (ここでも新たな関数 α_B などを導入してこれを表現している) (図 Ex2.1 参照):

$$\alpha a_B(E_B; X_B) = \alpha a_C(E_C; X_C). \quad (\text{Ex2.12})$$

ただし、ここであとの便宜のために定数 α をかけておいた. これから巡回置換で

$$\beta b_C(E_C, X_C) = \beta b_A(E_A, X_A), \quad (\text{Ex2.13})$$

$$\gamma c_A(E_A, X_A) = \gamma c_B(E_B, X_B) \quad (\text{Ex2.14})$$

が得られる, (Ex2.13) と (??) から K_A などを定義する:

$$K_A \equiv \beta b_C(E_C, X_C) / \gamma c_B(E_B; X_B) = \beta b_A(E_A, X_A) / \gamma c_A(E_A, X_A). \quad (\text{Ex2.15})$$

この最右辺の比は A の座標のみによるが中央の比はよらないので K_A は実は定数である. 巡回置換で

$$\gamma c_A(E_A, X_A) = \alpha a_C(E_C, X_C) = K_B, \quad (\text{Ex2.16})$$

$$\alpha a_B(E_B, X_B) = \beta b_A(E_A, X_A) = K_C \quad (\text{Ex2.17})$$

も得られる. ここで任意定数 β/γ を決めて, $K_A = 1$ にできる. そうすると図 Ex2.1 からわかるように

$$\gamma c_B = \gamma c_A = \beta b_A = \beta b_C \quad (\text{Ex2.18})$$

となる. (Ex2.16) で同じ議論を繰り返すと α/γ を決めて

$$\gamma c_B = \gamma c_A = \alpha a_B = \alpha a_C. \quad (\text{Ex2.19})$$

こうして

$$\beta b_C(E_C, X_C) = \gamma c_A(E_A, X_A) = \alpha a_B(E_B, X_B). \quad (\text{Ex2.20})$$

熱平衡関係が成り立っていなければこの等式の導出の途上の等式はすべて不成立であるから, 熱平衡関係があるとき, そしてそのときに限り値の一致する系固有の関数が存在することが示された.

Ex.2.5 いわゆる第ゼロ法則は不要である

熱力学においては (物理学においては, というべきであろう) 電磁力学の仕事の測定に還元されないような熱量の測定はありえない. そのためには第一法則 (に開いた原理) が必須であるから, 温度は先に持ち出せない.

熱平衡関係が同値関係であるということを原理として述べる必要はあるのか? 系 A と B が熱平衡にあることを $A \simeq B$ と書くことにしよう. 問題は $A \simeq B$ かつ $B \simeq C \Rightarrow A \simeq C$ か?

$A \not\simeq B$ のときに熱接触すると必ずエネルギーの移動が起こる. たとえば A から B へとエネルギーが移動する. このとき, A は B より熱い, B は A より冷たい, という (経験と整合的な言葉の定義). 「より熱い」という概念さえあれば Clausius の原理を述べる事が可能である.

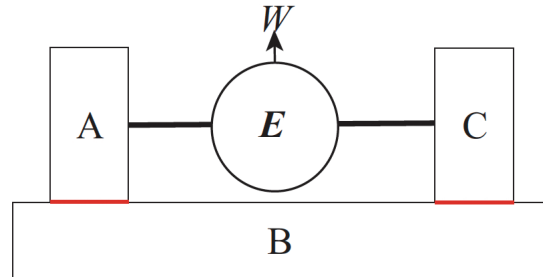


Figure Ex2.2: 熱平衡関係が同値関係でないと第二法則が破れる.

Fig. Ex2.2 B は大きな熱浴であるとする. AB および BC は熱平衡にあるが (赤い線分が熱接触面を意味する), AC は熱平衡関係になく A の方が熱いとする. AC 間に Carnot エンジン E を設置して仕事 W をさせることができるので第二法則が破れる. AC とともにエンジンの部品と見れば一熱源で作動するエンジンができたことになる.

直感的には, 要点は, 熱平衡関係が同値関係でないと Penrose の無限階段が生じる, ということに尽きる.

$A \simeq B$ かつ $B \simeq C$ であるが A の方が C より熱いとせよ. このときは A を高温熱源としたエンジンを作動させることができる. そこでカルノーエンジンの熱の出入りの部分に A および C を取り付けた「改良」カルノーエンジンを作ってこれを十分大きな熱平衡にある系 B に熱接触させる事にしよう (図 Ex2.2). そうすると B を熱源として仕事を取り出せるから第二法則に反する. つまり, 旧来の第ゼロ法則は不要なのである.

Ex.2.6 コピーとは何か?

ここで「コピー」という言葉が使われているが, その意味は直感的に理解されていることを想定した書き方になっている. それはいいのか? 普通コピーとは「寸分違わない」ものを指す言葉だから「同じである」ということが理解されていることが前提のはずである. 二つの系の平衡状態が同一であるとはどういうことであるか? これを「同一の操作でできた状態のことである」というわけにはいかない. 例えば同じコップを同じ落とし方で壊してできた状態は「同じ」か. 「同じ」というときにはいつでも何か相手にしない違いがある. そこで「同値類」という考えが必要になる.

結局, 後で出てくる「熱力学的状態」が同一の 3 次元形状が同一の系が元の系の一樣単純系のコピーである.

Ex.2.7 双極子相互作用の異常性

Ex.2.8 Summary of additivity and partition

いろいろな加法性や分割が登場したので整理してみよう.

Ex.2.9 特殊な加法的状態

反磁化などの話.

Ex.3 演習：仕事座標一準備 II

Ex.3.1 Partition additivity and extensivity

空間的に一様な系でそれが担っているある量 Q が分割加法的ならば、それは示量 的な量になることを示そう。
Cauchy の関数方程式を考えればいい。もちろん、 Q_V が V に連続的あるいは単調に依存することは仮定しなくてはならない。

Ex.3.2 示量量は他の示量量の一次同次関数である

ある基本的な熱力学量 Q が他の示量量 $\{Q_i\}$ の関数であるならば、それは $\{Q_i\}$ の一次同次関数になる。つまり、(3.1) が成立することを示せ。

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

$$\lambda Q(\{M_i\}) = Q(\{\lambda M_i\}). \quad (\text{Ex3.1})$$

この右辺を詳しく書くと

$$Q(\{Q_j(\{\lambda M_j\})\}) = Q(\{\lambda Q_j(\{M_i\})\}) \quad (\text{Ex3.2})$$

なので確かに Q は $\{Q_i\}$ の一次同次関数になる。

Ex.3.3 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：

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial u}{\partial x_i} = pu. \quad (\text{Ex3.3})$$

[証明] (3.3) を λ で微分すると連鎖律を使って

$$p\lambda^{p-1}u(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial}{\partial \lambda x_i} u(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n). \quad (\text{Ex3.4})$$

ここで $\lambda = 1$ とおけば (Ex3.3) が得られる。

逆を証明するには準線形偏微分方程式 quasilinear partial differential equation (Ex3.3) を解けばよい³⁶⁵。その特性方程式をパラメタ λ をうまく使って

$$\frac{du}{pu} = \frac{dx_i}{x_i} = -\frac{d\lambda}{\lambda} \quad (\text{Ex3.5})$$

のように書くと、(Ex3.3) の一般解は任意の微分可能な関数 F を使って

$$F(\lambda^p u, \lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = 0 \quad (\text{Ex3.6})$$

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

Ex.3.4 熱力学の第四法則

《第四法則》「熱力学に出てくる変数は示量変数か示強変数だけである」というのは、時に、熱力学の第四法則と呼ばれることがあるが、その本質は「熱力学の基本変数は示量変数である」に尽きる(→3.2)。その真の意義は巨視的現象論においては示量量が核心的物理量であるということにあるのだ。示強量は同次関数の性質から(→3.6) 随伴するに過ぎない。非平衡系でも、巨視的現象論があるならば、その核心に来るべき量は示量変数であるに違いない。

Ex.3.5 Prigogine-Glansdorf の間違い

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

Ex.3.6 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³⁶⁶ 変えるために必要な仕事の仕事形式 ω を求めよう。表面の面積要素を dS 、その外向き法線方向への微小変位を δl と書くことにする (図 Ex3.1 参照)。

³⁶⁵ 準線型偏微分方程式の一般論については、たとえば、拙著「非線形な世界」(東京大学出版会, 2009, 2024) 補註 3.5B.1 に初等的な説明がある。

³⁶⁶ 十分ゆっくりと; 正式には 6.3 に出てくるが、A.6 で見たように Carnot がすでに注意していたことである。この場合、散逸の原因は体積粘性性によるので Ex.3.10 の議論が適用できゆっくり変化させれば可逆になる。

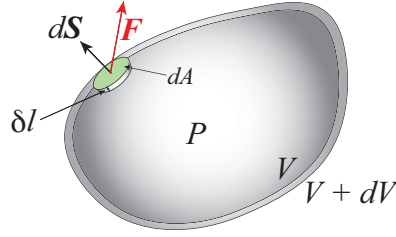


Figure Ex3.1: Volume work

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

$$\omega = - \int_{\partial V} \delta l \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{Ex3.7})$$

となる。負号は系が外に仕事をするからだ。ここで、表面積要素の面積を $|d\mathbf{S}| = dA$ と書くと P を系の圧力として

$$\mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = P dA \quad (\text{Ex3.8})$$

だから、(Ex3.7) は

$$\omega = - \int_{\partial V} \delta l P dA \quad (\text{Ex3.9})$$

となる。体積変化は

$$\delta V = \int_{\partial V} \delta l dA \quad (\text{Ex3.10})$$

であり、準静的変化では圧力は至るところ一定なので (Ex3.9) は

$$\omega = -P \delta V \quad (\text{Ex3.11})$$

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

P は内部エネルギーを体積で偏微分すれば求まるので、それを熱力学的圧力などという本もあるが、それは仕事の定義を忘れた議論である。そもそも仕事座標は熱力学でなく、電磁気学・力学が定義するものである。したがって、仕事形式はすべて熱力学に巨視物理から輸入されるものである³⁶⁷。

Ex.3.7 磁場のする仕事

必要になる Maxwell の方程式は ?? にまとめてある。

磁場そのものは電荷系に仕事をすることがないので、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、核心はそれはいかに求めるかというところにある。

上の考察から仕事に関する項は外から供給される電流 $\mathbf{J}_f$ と $\mathbf{E}$ による $\mathbf{J}_f \cdot \mathbf{E}$ である。(Ex3.30)・ $\mathbf{H}$ を (Ex3.30)・ $\mathbf{E}$ から差し引くと変位電流を無視して

$$\mathbf{E} \cdot \text{curl} \mathbf{H} - \mathbf{H} \cdot \text{curl} \mathbf{E} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Ex3.12})$$

が得られる。この左辺は

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\nabla_A + \nabla_B) \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla_A \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla_B \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot \text{curl} \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \text{curl} \mathbf{B}, \quad (\text{Ex3.13})$$

を参考にすれば $\text{div}(\mathbf{H} \times \mathbf{E})$ なので (Ex3.12) の左辺は

$$\text{div}(\mathbf{H} \times \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (\text{Ex3.14})$$

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

$$0 = \int dV \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f + \int dV \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Ex3.15})$$

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

$$\mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} = - \int dt \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f. \quad (\text{Ex3.16})$$

³⁶⁷ もちろん、熱力学の体系が完成したときには、熱力学量として、仕事座標を決めることができるようにもなるが、それはあくまで運用上の、便宜上の話であって、基本的には仕事座標は熱力学を離れて測定、定義可能であるべきものである。

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

$$\omega = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (\text{Ex3.17})$$

が磁場のする仕事の仕事形式である。ここで $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$ と分解すると (Ex3.17) は

$$\omega = d \left(\frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} \right) + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (\text{Ex3.18})$$

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

$$\omega = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}. \quad (\text{Ex3.19})$$

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)。

Ex.3.8 電場のする仕事³⁶⁸

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

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

$$\delta W = \int dV \varphi \delta\rho \quad (\text{Ex3.20})$$

と書かれる。積分は誘電体の体積について実行する。ここで

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi, \quad \text{div } \delta\mathbf{D} = \delta\rho, \quad (\text{Ex3.21})$$

であるので、誘電体の体積について積分して

$$\delta W = \int_V dV \varphi \text{div } \delta\mathbf{D} = \int dV [\text{div } (\varphi \delta\mathbf{D}) - \text{grad } \varphi \cdot \delta\mathbf{D}] \quad (\text{Ex3.22})$$

$$= \int_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot \varphi \delta\mathbf{D} + \int_V dV \mathbf{E} \cdot \delta\mathbf{D} \quad (\text{Ex3.23})$$

が得られる。ここで巨視系では表面を無視していいので第二項が示量的な寄与であって、電場が¹一様ならば仕事形式は

$$\omega = \mathbf{E} \cdot d \int_V dV \mathbf{D} = d \int dV \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \mathbf{E} d \int_V dV \mathbf{P}. \quad (\text{Ex3.24})$$

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。

Ex.3.9 電磁場についての約束

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

$$\text{div } \mathbf{E} = 0, \quad \text{curl } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{Ex3.25})$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{curl } \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (\text{Ex3.26})$$

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

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (\text{Ex3.27})$$

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

$$\rho_b = -\text{div } \mathbf{P} \quad (\text{Ex3.28})$$

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

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_f, \quad \text{curl } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{Ex3.29})$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{curl } \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (\text{Ex3.30})$$

³⁶⁸ ランダウ。リフシッツ「電磁気学」による。

Ex.3.10 準静的過程では散逸がない

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

$$\frac{d(E^{\text{I}} + E^{\text{II}})}{dt} = -(x^{\text{I}} - x^{\text{II}}) \frac{dX}{dt} \quad (\text{Ex3.31})$$

および輸送係数 L の線形則 (Ohm の法則のようなもの)

$$\frac{dX}{dt} = L(x^{\text{I}} - x^{\text{II}}) \quad (\text{Ex3.32})$$

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

$$\frac{dE}{dt} = -\delta x \frac{dX}{dt} \quad (\text{Ex3.33})$$

および

$$\frac{dX}{dt} = L\delta x \quad (\text{Ex3.34})$$

なので

$$\frac{dE}{dt} = -L\delta x^2 = -\frac{1}{L} \left(\frac{dX}{dt} \right)^2. \quad (\text{Ex3.35})$$

ここで負号がついているのは、系が持つ純電磁気学・力学エネルギーだけを今は E として相手にしているので、散逸はその減少を意味するからである。これからわかるように X を ΔX だけ Δt 時間に変化させるとすると、 X の総変化量はもちろん ΔX であるが、エネルギーの総変化量は

$$-\frac{1}{L} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right)^2 \Delta t = -\frac{(\Delta X)^2}{L\Delta t}, \quad (\text{Ex3.36})$$

つまり、 ΔX を一定にしても変化の総所要時間 Δt を十分長くすれば散逸によるエネルギーの変化をいくらでも小さくできる。ただし、**3.10** にあるように、大きな駆動力を L を小さくしてその効力を絞っても準静的にはならない (L が Δt との掛算で現れる、あるいは同じことだが、**(Ex3.36)** の分母に現れていることに注意)。

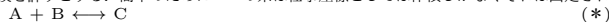
Ex.3.11 電荷移動を速くしてしかも散逸が増加しないようにするには

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

Ex.4 演習：物質座標 — 準備 III

Ex.4.1 化学組成座標が加法的でない簡単な例

化学物質の二つの系の間での交換を許すとする。簡単のために二つの系は仕事座標としては体積しかなくそれは固定されているとしよう。反応としては



を例にとろう。系 I, II でそれぞれこの反応が生じ、それぞれが化学平衡にあったとせよ。ただ合わるだけだから合わせた系の物質座標は加法的である： $N_A^{\text{I}} + N_A^{\text{II}}$ と $N_B^{\text{I}} + N_B^{\text{II}}$ になる (そして C についても $N_C^{\text{I}} + N_C^{\text{II}}$)。

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

これを理解するために初等化学に頼ろう。濃度について $[C]/[A][B] = K$ なる関係があり、今の場合、系 I, II での化学物質のモル濃度を (明らかな記法を使って) それぞれ a, b, c および A, B, C としよう。簡単のために I, II とも同じ体積同じ温度であるとし希釈熱なども無視できるとする。

問題 I と II の系を結合した系では $\tilde{N}_A^{\text{I}} + \tilde{N}_A^{\text{II}} \neq \tilde{N}_A^{\text{I+II}}$ などが生じるのが一般的であることを示せ。

こういう問題に答えるには反例を作ってみれば十分である。

結合前後で K は同じなので、 $c/ab = K$ かつ $C/AB = K$ のとき平均濃度について $[(c+C)/2]/[(a+A)/2][(b+B)/2] = K$ でないことを言えばいい。もちろん、こんなことは特殊な場合にしか起こらない。たとえば、 $K = 1$, $A = 3a$, $B = 3b$, $C = 9c$ と置くと $[10/2]/[4/2][4/2] = 5/4 \neq 1$ 。つまり、 $\tilde{N}_A^{\text{I}} + \tilde{N}_A^{\text{II}} \neq \tilde{N}_A^{\text{I+II}}$, etc.

要するに合体することで濃度が変わると困るのだ。

Ex.4.2 物質座標の数学的表現とその代表元³⁶⁹

通常の熱力学座標が与えられているとき、系の物質座標 N は反応写像 ($\rightarrow 4.6$) によって化学組成座標 $\tilde{N}$ を $\tilde{N} = R_{E,\mathbf{X}}(N)$ のように決定する。同一の $\tilde{N}$ を反応写像で与える物質座標の選択は無数にある ($\rightarrow ??$)。つまり、物質座標の値域 (物理・化学的に可能な範囲) に次のような同値関係 $\approx$

$$N \approx N' \iff R_{E,\mathbf{X}}(N) = R_{E,\mathbf{X}}(N') \quad (\text{Ex4.1})$$

を導入すると、数学的には物質座標は $\mathbb{R}^{+D}$ の $\approx$ による同値類とみなせる。ただし、ここで D は物質座標空間の次元、つまり、操作的に独立に量を変更できる化学物質の個数である。言い換えると、 $\mathbb{R}^{+D}/\approx$ の元が独立物質座標に対応する。

化学反応 ' b ' が化学量論的ならばその反応を次のように代数的に表現できる ($\rightarrow 25.4$, 特に (25.2))

$$\sum \nu_i^b C_i = 0. \quad (\text{Ex4.2})$$

よって、 $(E, \mathbf{X})$ に依らずに反応 b の反応座標 (反応進行度) ξ^b を使えば、同値関係 $N \approx N'$ は次の式を満たす $\Delta \xi^b$ の存在と等価である:

$$N_i - N'_i = \sum_b \nu_i^b \Delta \xi^b. \quad (\text{Ex4.3})$$

化学反応が化学量論的でない場合、いわゆる化学量論的係数のみならず、関与する化学物質も $(E, \mathbf{X})$ によるから $R_{E,\mathbf{X}}$ で決まる同値関係を上のように簡単に化学反応式を使って表現することはできない。

実践的には Ex.25.5 で説明されているように (あるいは、すでに例??で見たように) $\mathbb{R}^{+D}/\approx$ の中の都合のよいメンバーを採用するのがよい。

Ex.4.3 物質座標の準静的可逆断熱的な変化はどうか

仕事座標が体積だけの場合が図 Ex4.1 に説明してある。処方は簡単ではないから以下でこういうことを使うことはない。実際的に出てくるのは温度圧力一定条件のもとでの物質のやりとりであり、それは後で見る ($\rightarrow 17.5$)。

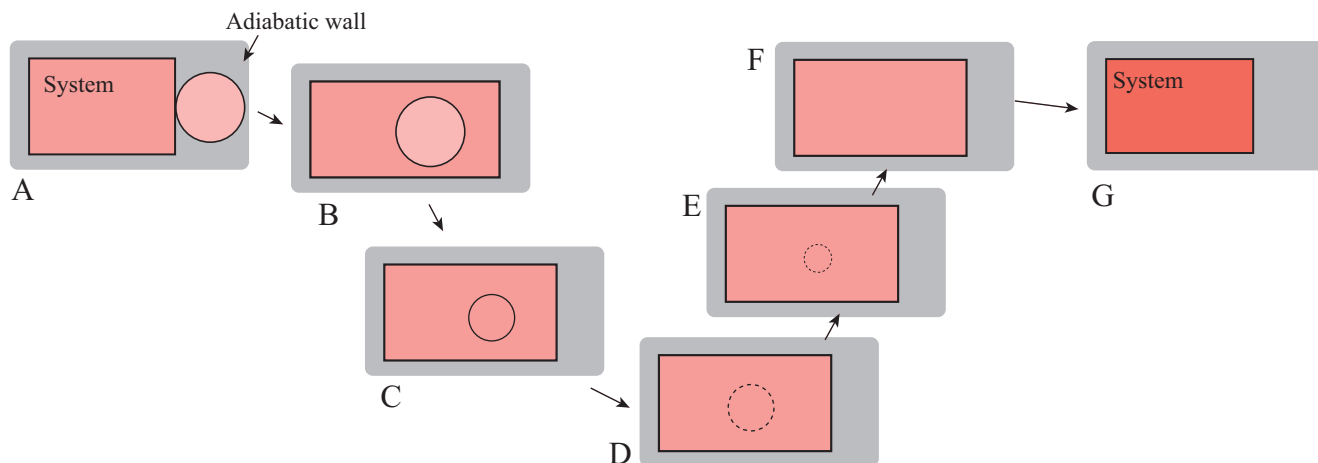


Figure Ex4.1: (原理的に可能な) 断熱可逆的な化学物質のやりとり

Fig. Ex4.1 (原理的に可能な) 断熱可逆的な化学物質のやりとり

赤の濃淡はある特定の物質の濃度を表現している。

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

B: この容器を系の中に埋め込む。この操作の間、仕事座標 (今の場合 V) を適当に準静的に制御し内

³⁶⁹辻下徹氏のご教示に基づく。

部エネルギーは変わって構わない。

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

D: そこで容器の壁を選択透過膜に取り替える。

E-F: ついで、容器の体積および系の仕事座標を適当に変えながら内容物を準静的に系に押し出す。

G: 最後に、系の仕事座標を初期値に可逆準静的にもどす。

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

Ex.4.4 なぜ通常の教科書に物質座標と化学組成座標の区別が出てこないか

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

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

しかし、従来の化学物質の量の表現では（つまり、われわれのいう化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ を使った表現では） E の凸性は成立しないから、通常の $\tilde{\mathbf{N}}$ を使った変分原理は成り立たなくなる。

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

Ex.5 演習：熱力学空間 — 準備 IV

Ex.5.1 対称性が自滅した相

Ex.5.2 $\mathcal{E}$ のトポロジーを系の分割から議論できるか？

5.9 で $\mathcal{E}$ の性質を、異なった平衡状態の結合を通して調べた。これに対して、二つの勝手な平衡状態を結合することによって「ダイナミックな変化を避けるために」勝手な二つの平衡系を結合して別の平衡系を作る操作が許されていないならば、「加法性」は不可避的に分割加法性（→ 2.14）となる。例えば、系を $\{i\}$ 片へと分割し X_i が i 片に担われているとすると、

$$X = \sum X_i \quad (\text{Ex5.1})$$

であるが、これだけから X に許される集合（熱力学の文脈では平衡状態の全体 $\mathcal{E}$ ）が如何なるものかほとんど制限されないことに注意。その集合は離散集合でも構わないことはすでに 2.14 に述べた。上のような加法性（実は分割加法性）から、（凸関数の定義で使われるような）状態空間の勝手な二点の線形内挿の点がまた状態空間に入っている保証は出ない。

Ex.5.3 複合系については準平衡状態を定義しなくていい

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

Ex.5.4 いろんな本のいい加減な準静的過程

Ex.5.5 熱の遮断としての断熱

「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い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することなく放置した場合に、そのエネルギーが外界のいかにかわか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できるに越したことはない。

Ex.5.6 Hot-cold ordering ³⁷⁰.

Ex.5.7 凸性と熱力学座標の選択

化学物質の量の表現からわかるように、平衡状態全部の集合 $\mathcal{E}$ の凸性は変数の取り方に依存する。この点は Lieb and Yngvason の p33 で強調されている: “it is essential to note that the convex structure depends heavily on the choice of coordinates for” the thermodynamic space. ³⁷¹ したがって、

³⁷⁰ 系 A が B より熱いということを $B <_H A$ と書くことにすれば、これは順序を与える（ように見える）: A, B, C 三つの平衡系があって $C <_H B <_H A$ であるとしよう、このとき $A <_H C$ が成り立つことはない、というのは第二法則の一つの表現である。しかし、ここでは、あくまで勝手にとったペアには冷熱関係が確定していると言っているだけで、それ以上のことを仮定していない。

³⁷¹ E. H. Lieb and J. Yngvason, “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics,” Phys. Rep. **310** 1 (1999). ついでながら、その p7 には次のようにある: “It is well known, as Gibbs (1928), Maxwell and others emphasized, that thermodynamics without convex functions may lead to unstable systems.” “In our treatment it (= convexity) is essential for the description of simple systems.”

化学物質の量をいか記述するか彼らの体系でも論すべき問題であったのである。

Ex.6 演習：準静的過程 — 準備 V

Ex.6.1 準静的過程の「物理」

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

巨視的観測は空間的に小さく時間的に速いゆらぎ (→ [2.5](#)) を大数の法則に基づいて無視する観測である；つまり、巨視的観測とは巨視的測定誤差が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³⁷²、外から駆動することで、このゆらぎを一方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。

これは、ゆらぎの立場で考えると、大きなゆらぎをつなぐことで巨視的变化を準静的に作るができる、ということ、もう少し数学的な言い方をすると大数の法則からのずれ、大偏差で理解できる範囲で系を駆動することで準静的過程は実現できるということだ³⁷³

Ex.6.2 Pinholes

ガスボンベにピンホールがあるような場合である。体積 V のボンベ内に入っている気体にとっては、状態はほとんど一定で、圧力 P も目に見えて変わることはない。しかし、出て行く気体にとってはその体積は極めて小さなものから「世界全体」になるから変化は微小ではない。

これとほぼ同じだが圧力の異なった気体の入った二つの容器がピンホールを介して繋いであるときは各容器はいつも準平衡状態にあるから、それぞれの変化は準静的であるが全体としては平衡に十分近くないのでこれを一体の系として見ると準静的変化ではない、つまり準静的な変化をしている部分系からなる複合系の準静的でない変化の例である。

負触媒などもピンホールの例である。

Ex.6.3 Stepwise rapid processes

気体が入った容器にピストンがついていて、外は真空とする。このとき、気体の体積を $V \rightarrow V + dV \rightarrow V + 2dV \rightarrow \dots$ というようにピストンを段階的に急激に引き抜くとする。これは気体の自由膨張なので非可逆である。つまり無限小変化でも不可逆である。ここで気体についての変化は準静的であるし、環境にとっても多分そうだろうが、この間に平衡関係は成り立っていないので全体としては可逆でないのである。

Ex.8 演習：熱力学の第二法則

Ex.8.1 Planck の原理と温度

Planck の原理として「断熱系でサイクルを作動させても温度が下がることはない」と表現する教科書が見られる。この表現は正しいか。

「断熱系でサイクルを作動させても温度が下がることはない」という命題は経験的に正しい。これは断熱過程での温度と内部エネルギーの単調関係から、温度が導入された後では Planck の原理 [8.5](#) の結果になる。

しかし、第二法則を仮定する前に熱力学の中で温度をに意味を持たせることはできない。したがって、上の表現は原理として採用することはできない。原理とその結果とを混同する初歩的間違いの例である。

Ex.8.2 Clausius による仕事源の特徴付け

Clausius は仕事をする装置「仕事源」をどんな熱源よりも熱い熱源とみなしていたから (→ [A.12](#))、それはいかなる熱源からも熱を吸収することはできない。この意味では、Thomson の原理は Clausius の原理に含まれる。

Ex.8.3 化学熱力学の教科書の致命的欠陥

注意 1 すべての教科書で Planck の原理に物質的变化の言及はないので、化学熱力学は熱力学になっていない。

注意 2 すべての教科書は物質量の記述に化学組成座標 $\tilde{N}$ を使うのでまともな Planck の原理の記述が困難になる。たとえば、閉じた系では $\tilde{N}$ は $(E, \mathbf{X})$ の関数なので (→ [4.6](#)) 操作座標が変化しないことをサイクルが閉じることと解釈すると、一般に化学反応が生じることが禁止される。したがって、化学反応は従来の教科書の熱力学で取り扱えない。

Ex.8.4 ‘Carnot の原理’

Clausius が熱力学を確立した論文は「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関が存在すれば (いわゆる) Clausius の原理が成立しなくなる」ことを証明し、第二法則の実質的内容を明らかにしたのだった (→ [A.10](#))。図 [A.3](#) に説明があった通りである。もちろん、「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関は存在しない」から熱力学の第二法則が出るので (すぐ下を見よ)、「可逆熱機関よりも効率のよい熱機関は存在しない」、あるいはもっと簡単に「熱機関の効率には 1 より小さな上限が存在する」を

³⁷² 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。

³⁷³ 平衡統計力学の (実はほとんど Einstein 流の熱力学的ゆらぎの理論であるが) 揺動応答関係 fluctuation-response relation を知っていればごく自然な考え方であろう。YO, *Perspectives on statistical thermodynamics* (Cambridge UP, 2017) 参照

‘Carnot の原理’ といってよい。

Ex.9 演習：偏微分と微分形式の初歩

Ex.9.1 熱力学的な偏微分の記法

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z, \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x. \quad (\text{Ex9.1})$$

答

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \tan y. \quad (\text{Ex9.2})$$

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

$$g(x, z) = f(x, x - z) = z(2x - z) \tan(x - z) \quad (\text{Ex9.3})$$

だから

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial g}{\partial x} = 2z \tan(x - z) + z(2x - z) / \cos^2(x - z) = 2(x - y) \tan y + (x^2 - y^2) / \cos^2 y, \quad (\text{Ex9.4})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \frac{\partial g}{\partial z} = 2(x - z) \tan(x - z) - z(2x - z) / \cos^2(x - z) = 2y \tan y - (x^2 - y^2) / \cos^2 y. \quad (\text{Ex9.5})$$

ついでに偏微分順序の可換性 9.6 を確認してはどうだろう。確かに,

$$g_{xz} = g_{zx} = 2 \tan y - 2(x - 2y) \sec^2 y - 2(x^2 - y^2) \tan y \sec^2 y \quad (\text{Ex9.6})$$

となる。

Ex.9.2 Meaningless partial derivatives in conventional thermodynamics

Ex.9.3 Young の定理などについて

Ex.9.4 線積分の経路依存性: 例

ここで二変数の例を詳細に計算しておこう。(1)

$$\omega = y^2 dx + 2x(y + 1) dy. \quad (\text{Ex9.7})$$

この 1 形式は閉じてないことをチェックしよう。

$d\omega \neq 0$.

そのためには “Maxwell の関係” をチェックするのが一つだが, (まったく同じことではあるが) 外微分 (→9.9) を使うのがスマート:

$$d\omega = 2y dy \wedge dx + 2(y + 1) dx \wedge dy = [2(y + 1) - 2y] dx \wedge dy \neq 0. \quad (\text{Ex9.8})$$

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回るのを比べてみよう.

線積分をするには曲線をパラメタ表示するのが有効である.

A: $x = t, y = t^2$ ($t \in [0, 1]$) とすると

$$\int_{y=x^2 \text{ for } x=0 \rightarrow 1} [y^2 dx + 2x(y+1)dy] = \int_0^1 dt [t^4 dt + 2t(t^2+1)2t dt] \quad (\text{Ex9.9})$$

$$= \int_0^1 dt (5t^4 + 4t^2) = 1 + 4/3 = 7/3 \approx 2.33. \quad (\text{Ex9.10})$$

B: $x = \sin t, y = 1 - \cos t$ ($t \in [0, \pi/2]$) とすると

$$\int_0^{\pi/2} [(1 - \cos t)^2 \cos t dt + 2 \sin t (2 - \cos t) \sin t dt] \quad (\text{Ex9.11})$$

$$= \int_0^{\pi/2} dt [4 - \cos t - 6 \cos^2 t + 3 \cos^3 t] \quad (\text{Ex9.12})$$

$$= 2\pi - 1 - 6 \times \frac{\pi}{4} + 3 \times \frac{2}{3} = \frac{\pi}{2} + 1 \approx 2.57. \quad (\text{Ex9.13})$$

確かに線積分の結果は経路に依っている.

(2) 次の 1 形式は完全形式である:

$$\omega = y^2 dx + 2xy dy. \quad (\text{Ex9.14})$$

(i) $d\omega = 0$ を確認しよう.

$$d\omega = 2y dy \wedge dx + 2y dx \wedge dy = [2y - 2y] dx \wedge dy = 0. \quad (\text{Ex9.15})$$

しかし, 一般にはこの確認だけでは完全性を示すには不十分である. たとえば

$$\xi = (-y dx + x dy)/(x^2 + y^2) \quad (\text{Ex9.16})$$

を原点を中心にした半径 1 の円板から原点を除いた領域 (これは一点可縮ではない) で考えよう. $d\xi = 0$ である. そして $\xi = d \operatorname{Arctan}(y/x)$ と形式的には計算できるが, これは一価関数の微分ではない.

(ii) 上と同じに A, B に沿う (Ex9.14) を線積分をしよう.

A では

$$\int_{y=x^2 \text{ for } x=0 \rightarrow 1} [y^2 dx + 2xy dy] = \int_0^1 dt [t^4 dt + 2t(t^2)2t dt] \quad (\text{Ex9.17})$$

$$= \int_0^1 dt 5t^4 = 1. \quad (\text{Ex9.18})$$

B では

$$\int_0^{\pi/2} [(1 - \cos t)^2 \cos t dt + 2 \sin t (1 - \cos t) \sin t dt] \quad (\text{Ex9.19})$$

$$= \int_0^{\pi/2} dt [2 - \cos t - 4 \cos^2 t + 3 \cos^3 t] \quad (\text{Ex9.20})$$

$$= \pi - 1 - 4 \times \frac{\pi}{4} + 3 \times \frac{2}{3} = 1. \quad (\text{Ex9.21})$$

$\omega = d(xy^2)$ だから、もちろん $xy^2(x=y=1) - xy^2(x=y=0) = 1$ になる。

Ex.10 演習：熱力学空間の構造

Ex.10.1 断熱可逆準静的に到達できる点の内部エネルギーは一意的に決まる **I**

注意 次の 10.3 と違って、この項目が書かれることは普通の本ではない。なぜか？ここで示していることに疑いを持ってないからだ。一般化された仕事形式に現れる共役変数 $\mathbf{y}$ が熱力学座標の関数として好きなだけ微分可能 (例えば C^∞ 、そこまで極端でなくとも最近でも C^2 を仮定する人がいるし C^1 を仮定することは珍しくない) であると仮定すればここで示していることは自明。さらに 10.7 や 10.8 など、説明で苦労していたり分りにくい項目で示していることも自明になる。そのような路線をできるだけ避けている理由は、都合のいい前提の根拠をできるだけ明示したいからである。

熱力学空間 $(E, \mathbf{Y})$ の平衡状態集合 $\mathcal{E}$ の中の点 P をとる (図 Ex10.1)。10.1 に見たように P' から Q' に行く長さを持った曲線 ($\rightarrow$ 9.12) に沿って一般仕事形式を積分した結果の一つを P - Q を結ぶ曲線だとする ($\rightarrow$ 10.1)。

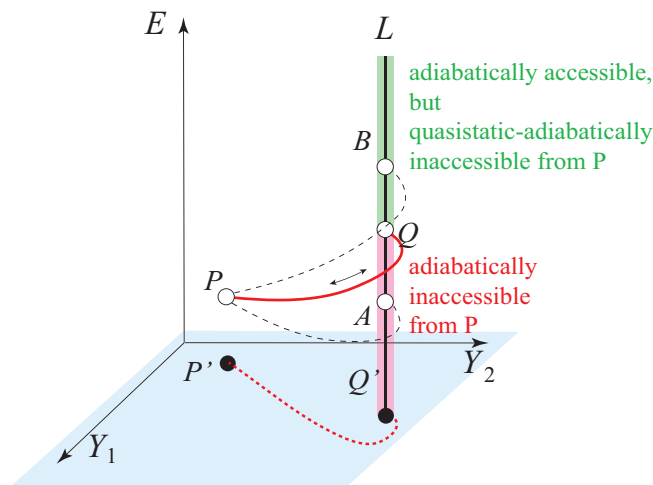


Figure Ex10.1: P' - Q' (図 10.1 と同じく、赤の破曲線) に沿った一般仕事形式の積分は第二法則のおかげで一義的な解曲線 (赤い曲線) を与える。ここで直線 L は操作座標が Q' と同じ平衡状態の集合 (エネルギー軸に平行な直線) である。

Q' を通る操作座標一定の状態の集合を L とする (図??の Q' を通るための垂線である)。図??左の赤い点線で書かれた曲線 P' - Q' は (図 10.1 におけると同様に) ある断熱準静的可逆過程の操作座標変化を指定する。この曲線に沿って一般仕事形式を積分した結果が一義的であることはまだ証明していないので、図の中の赤い曲線は図 10.1 におけると同様一つの可能な結果と理解しておく。

Planck の原理によれば、 P から L に沿って Q より下にある部分 (図 Ex10.1) 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 Ex10.1 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 の原理が破られるからだ。

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。

Ex.10.2 断熱可逆超曲面と共役示強変数

$\mathbf{Y}(\tau)$ が自分と交わることのない曲線だとすると、一般仕事形式は $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}(\tau)$ であるような熱力学空間内の超曲面 $(E, \mathbf{Y}(\tau))$ ($\mathcal{S}$ と呼ぼう) の中で、次の正規型の微分方程式

$$\frac{dE}{d\tau} = f(E, \tau) \quad (\text{Ex10.1})$$

で書くことができる。出発点 P をエネルギー方向に変えた、つまり初期条件 E_0 を変えてできる解曲線の集合は $\mathcal{E} \cap \mathcal{S}$ の中にある曲線群 $\{E = E(\tau, E_0)\}$ である。

この曲線群を調べる問題は出発点 P のエネルギー座標 E_0 への解の依存性、つまりパラメタ依存性を考える問題と同等である³⁷⁴。その一般論によれば、解の一意存在が第二法則によって ($\rightarrow$ 10.3) 保証されているので、 $\mathbf{y}$ が連続関数であるならば、解曲線も初期値に連続に依存することが言える。また、 $\mathbf{y}$ が E について一階偏微分可能であれば、解曲線も初期値に滑らかに依存する。こうして重要なことは $\mathbf{y}$ の $\mathbf{Y}$ を止めた条件下での E 依存性であることがわかるが、それについてはほとんど何も知らない。

しかし、相変化が生じる以外では変わったことが起こらないとすれば、相変化で $\mathbf{y}$ が不連続に変わることはない³⁷⁵ので、 $\mathbf{y}$ の連続性は保証されている。さらに、この延長として $\mathbf{y}$ の E についての偏微分可能性について議論することはある程度まで可能である。

³⁷⁴ 好都合な参考書は、高橋陽一郎「常微分方程式」(東京大学出版会, 1988)。英語では、例えば、P.-F. Hsieh and Y. Sibuya, *Basic theory of ordinary differential equations* (Springer, 1999)。

³⁷⁵ 共存できる相の間で共役示量変数は等しい。

Ex.10.3 微分方程式論から何が言えるか

y が E に連続的に依存するならば、通常の微分方程式論を使っても同じことが言える³⁷⁶。後に見るように断熱可逆超曲面が E に滑らかに依存するといえることが都合がよい。これを言うには今まで熱力学に仮定してきたことだけでは不十分であるので、例えば公理的なアプローチでは特別にそのための公理を設ける。³⁷⁷

Ex.10.4 操作座標を保っての E の変化の可能性

熱力学のメタ原理 (→[8.4](#)) を Planck の原理に適用すれば、「非断熱的な可逆変化で自由に操作座標一定条件下で内部エネルギーを変化させることができる」ことになるが、ここでは、ことをはっきりさせるために (純論理的には不要だが) この仮定を書いておく。

Ex.10.5 Lieb-Yngvason の比較定理

これは Lieb-Yngvason の比較仮説 (あるいは比較定理) と言われ、彼らの主要な理論的結果である。しかし、熱力学は「物理的」熱力学でなくてはならないので、これを純粹に熱力学の中で証明しようとするのは、筆者には、邪道に見える。

Ex.10.6 複合系の場合の熱力学空間の葉層分割

注意 エントロピーが定義できることをいうために熱力学空間の葉層分割は議論されているのだが、実は単純系についてエントロピーが定義できることを議論し、加えるに、互いに平衡にあるかあるいは相互作用していない単純系の集合 (つまり平衡にある複合系) のエントロピーは各構成単純系のエントロピーの総和で与えられることで、いかなる平衡系のエントロピーの定義できるので、わざわざ複合系を別に議論する必要はない。複合系についてはその熱力学空間は、各構成単純系の操作座標 $(Y = (Y_1, Y)2, \dots)$ と複合系として全内部エネルギー E ではられるものとする。まず、出発状態 P から最終の操作座標 Q' の状態に断熱準静的な可逆過程で行くとそのエネルギーは一義的である。これから断熱可逆超曲面による熱力学空間の葉層への分割には特別の議論は要しないので、断熱準静的な可逆過程のエネルギーの一義性を示すことが核心である。これ次のようにして単純系の場合に帰着すればよい。

- (i) はじめの平衡状態で、構成単純系の間の壁に断熱条件を加えても状態が変わらないことに注意。
- (ii) ここで各単純系の初めの操作座標を断熱可逆的にそれぞれの最終的な操作座標に変えると、それぞれの最終内部エネルギーは [10.3](#) によって一義的に決まる。
- (iii) 元の系で断熱壁を介さずに接していた二つの構成単純系を取る。どちらかがより熱い場合はその間で可逆エンジンあるいは可逆熱ポンプを運転して元の壁を介しても相互に平衡にあるようにできる (→[14.11](#) あるいは [14.12](#))。この結果は一義的である。
- (iv) この操作を次々と接している構成単純系で繰り返す。こうしてははじめの複合状態と同じ内的拘束条件を持ち、 Q' の真上にある Q が最終状態になる。ここまで断熱可逆的に到達したことに注意。
- (v) 別の断熱準静的な可逆過程で Q と一致しない内部エネルギーに至ったとすると、Planck の原理は系がどんなものでもいいから、この複合お系はこの原理に反することになるので、[10.3](#) とまったく同じ議論でエネルギーの一義性が示される³⁷⁸。

これから後の議論は [10.4](#), [10.5](#) と並行で以下の議論も並行になる。

Ex.10.7 Lieb-Yngvason の比較定理：複合系の場合

Ex.10 演習：エントロピーの構成

Ex.10.1 断熱到達可能性とエントロピーの大小

単純系 (→[2.10](#)) においては、特に [B.6](#) で考えたように、断熱可逆面、つまりエントロピー一定の面の下には断熱的に到達することはできない。つまり、ある平衡状態から断熱過程で到達できる平衡状態はエントロピーが初めよりも減少していない状態のみである。ある系の平衡状態の総体を $\mathcal{E}$ とする。もしも平衡状態 $B \in \mathcal{E}$ が別の平衡状態 $A \in \mathcal{E}$ から断熱条件下で到達できるとき、 B は A から断熱到達可能 *adiabatically accessible* であると言い

$$A \prec B \tag{Ex10.1}$$

と書くことにすると、少なくとも単純系では次の同値関係が成立している。

$$A \prec B \iff S(A) \leq S(B). \tag{Ex10.2}$$

これが単純系に限られない一般的な同値関係であることは [12.6](#) で見る。

Ex.10.2 断熱到達可能性とエントロピー

三つの平衡状態 $A, B, C \in \mathcal{E}$ について、 $A \prec B$ かつ $B \prec C$ ならば $A \prec C$ である (遷移性 transitivity)。また反対称 ($A \prec B$ かつ $B \prec A$ ならば $A \equiv B$ ³⁷⁹) で反射的 ($A \prec A$) でもある。数学では、このような関係を部分順序 partial order という。もしもすべての $A, B \in \mathcal{E}$ について、少なくとも $A \prec B$ か $B \prec A$ のどちらかが成り立つとき、 $\prec$ は ($\mathcal{E}$ で定義された) 全順序 total order と言われる。

もしもある集合 U にこのような全順序 $\prec$ が導入できるならば、 U を定義域とし

$$x \prec y \iff f(x) \leq f(y) \tag{Ex10.3}$$

かつ

$$x \prec y, x \not\equiv y \iff f(x) < f(y) \tag{Ex10.4}$$

³⁷⁶ただし、曲線 $P'-Q'$ の C^1 性はいるだろう。

³⁷⁷たとえば、Lieb-Yngvason の公理系では S_2 と呼ぶ公理で、ある状態 A から断熱到達可能な状態の集まりが A において接平面を持ちさらにそれが (局所的に) Lipschitz 連続であることを要求している。つまり、われわれがすでに考えた断熱可逆超曲面が接平面を持つこと及びさらにその節平面が Lipschitz 連続的に変化すること (連続強微分可能性である) を仮定する。

³⁷⁸複合系全体のエネルギーの一義性は示されるが、その各単純系への配分の一義性は示していない。

³⁷⁹ $\equiv$ は断熱準静的に互いに遷移できるということ

が成り立つような関数 $f: U \rightarrow \mathbb{R}$ を作ることができる³⁸⁰.

断熱到達可能性が全順序になることは **B.7** と **12.5** で示したので、断熱過程で非減少な関数を定義することができる。 **12.6** で見たように、エントロピー S はまさにそういう関数である。

不可逆性がはじめとおわりの状態を順序づけることを理解するのは容易である。そこで、エントロピーの存在は自明で、平衡状態に限るものではないだろう、と思うかもしれない。しかし、自明でない部分は、この順序が全順序であることだ³⁸¹。

さらにエントロピーの連続微分可能性などを証明するためにはこれだけでははなだ不十分で、いろいろと物理の立場からはあまり自然でない技術的な仮定が必要になる。そこで、本書では話が平衡状態に限られているにも関わらず、上に説明した行き方を採用しない。

Ex.12 演習: エントロピー増大の原理

Ex.12.1 「壁」とは何か？

「壁」というものは (数学的な) 境界条件のものと同一視できる。言うまでもなく、こういうことが言えるのは (部分) 系が巨視的なときだけである。今日、非常に少数のミクロな粒子しか含まなかったり、ミクロな力学的自由度からなる系が熱力学的に議論される。その際、系の境界はしばしば数学的な境界条件である。このような理想化に意味があるかどうかは各場合を検討しなくてはならない

Ex.12.2 全順序と‘高さ’関数

Ex.12.3 The entropy maximization principle

エントロピーの最大値は一義的である。そのような状態の一義性は凸解析からは言えないが第ゼロ法則 **2.9** はそれを仮定する。

Ex.12.4 エントロピーの増大

精密にいうと、ここで結果として得られた系は単純系 (内部拘束条件がない系) であることをまず言わなくてはならない。これが言えていれば、ある確定した $\mathbf{Y}$ において異なった S を持つならば、その二つの状態の内部エネルギーは異なっていないなくてはならない (S - E 対応の微分同相性)。これはもちろん全体の孤立性に反する。したがって、収束値は S_{1+2} でなくてはならない。

そこでこの証明を完成するには、結果として得られた系が単純系 (内部拘束条件がない系) であることを言えばよい。上の二種類の操作を何度も繰り返して、ある繰り返しから先断熱壁を透熱壁に取り替えてもエントロピーの変化がいつも無限小になるとせよ (いつかこうならないと最終的なエントロピーは有限でなくなる)。これは両系の温度がほとんど一致したということだ。ここで透熱的だが仕事の交換を許さない壁を、断熱壁に取り替えた後何が起ころうとも、次にこの壁を透熱壁に取り替えた後でも両系の温度がほとんどはほとんど一致しているはずなので、そのような壁はなくてよい。つまり、ここまでの操作で事実上内部拘束は撤廃されてしまったのであり、最終状態は単純系になっている。

Ex.13 演習: 凸関数性

Ex.13.1 凸関数の定義域

普及している熱力学の教科書に、「凸関数の定義域は自ずと凸集合なので、わざわざ定義しなくてよい」と書いてある本がある。そうか？

Ex.13.2 内部エネルギー減少の原理と Clausius の不等式

一般仕事がない場合はエネルギー保存から、

$$\delta E = \delta Q \quad (\text{Ex13.1})$$

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

$$\delta E \leq T \delta S \quad (\text{Ex13.2})$$

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

$$\delta E < 0, \quad (\text{Ex13.3})$$

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

$$\delta E \geq 0, \quad (\text{Ex13.4})$$

つまり、内部エネルギーは平衡状態で最小である。

³⁸⁰一般的な証明は選択公理に基づく U の順序づけ可能性を使わなくてはいけないので演習にまわす (→**Ex.12.2**).

³⁸¹Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason, The physics and mathematics of the second law of thermodynamics Phys. Rep **310**, 1 (1999) を見よ。彼らはこの全順序性を比較原理 *comparison principle* と呼び、その熱力学における証明を彼らの主要な理論的成果だとしている。これからわかるように、非平衡へのエントロピー概念の拡張は自明から程遠い。

Ex.13.3 凸関数の和は凸関数である

f, g は定義域を同じくする凸関数とする。この時 $\phi(x) = f(x) + g(x)$ も凸関数である。これを示そう。

Jensen の不等式 13.3 を使うと

$$\phi(\lambda x + (1 - \lambda)y) = f(\lambda x + (1 - \lambda)y) + g(\lambda x + (1 - \lambda)y) \quad (\text{Ex13.5})$$

$$\leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) + \lambda g(x) + (1 - \lambda)g(y) = \lambda \phi(x) + (1 - \lambda)\phi(y) \quad (\text{Ex13.6})$$

したがって、 ϕ も凸関数である。

Ex.13.4 凸関数の解析的性質

- (1) 凸関数は Lipschitz 連続³⁸²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。

Ex.13.5 複合系の凸結合

複合系に上の凸解析的議論を拡張するには、二つの系が同じ内的拘束条件 (壁や境界条件) を持っていることを仮定する。そして、二つの系を結合するときそれぞれの状態は拘束条件を尊重して、それぞれの対応する部分系同士を結合する (図式的には図 13.3 にあるように)。このとき (13.5) と同様な不等式が成立する。

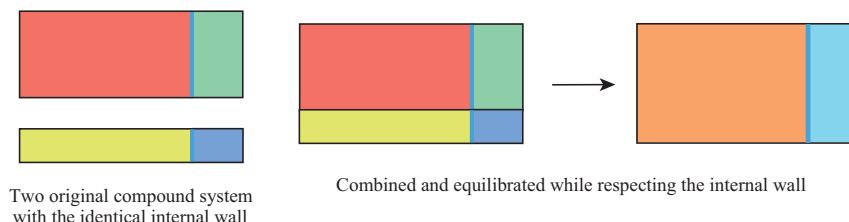


Figure Ex13.1: 複合系の状態の凸結合はここに絵解してあるように内的拘束条件を尊重する。尊重しなくても不等式は成り立つが、より弱いものになる。

Ex.14 演習: 熱とエントロピー

Ex.14.1 微視的状态と熱力学的状态の関係

当然ながら、一般に、量子力学的純粋状態などではない³⁸³。ここで注意しなくてはならないのは、与えられた平衡状態の記述ができればいいというものではないことだ。例えば、エントロピーが計算できるならば Jensen の不等式なども出せなくてはならない。

Ex.14.2 Mayer のオリジナルな計算 (1842 年)

Mayer の元データは

$C_P = 0.267 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$ 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 $\alpha = 1/274/\text{deg}$ であった。これから $\text{cal/J} = 3.59$ が得られる。一立方センチの気体でこの数字を練習に出してみよう。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 $P = 1033 \times 980 \text{ dyn/cm}^2$ を Mayer は採用した。

³⁸²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。

³⁸³熱平衡状態にある系は純粋に力学だけで記述できるか? 統計力学はこれが可能であると仮定する。統計「力学」などと呼ばれていても、この理論的枠組みは (古典だろうが量子だろうが) 力学にそれほど依拠していないことを忘れてはいけない。たとえば、力学の基本要素である運動方程式は必要ない。そもそも経験科学の立場からは、多体系が本当に力学に従うかどうかを知る術はない。

$T_2 - T_1 = 1 \text{ deg}$ としよう.

$$Q_1 = -0.0013 \times 0.267 = -0.0003471 \text{ cal}, \quad (\text{Ex14.1})$$

$$Q_2 = 0.0013 \times 0.267/1,421 = 0.0002443 \text{ cal} \quad (\text{Ex14.2})$$

$$\Rightarrow Q_2 - Q_1 = 0.0001028 \text{ cal}. \quad (\text{Ex14.3})$$

他方, 仕事の方は $W = P\Delta V = 1033 \times 980 \times (1/274) = 3695 \text{ erg} = 0.0003695 \text{ J}$ だから熱の仕事当量は

$$0.0003695 \text{ J} = 0.0001028 \text{ cal} \Rightarrow \text{cal/J} = 3695/1028 = 3.59. \quad (\text{Ex14.4})$$

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.

Ex.14.3 可逆準静的な断熱過程ではエントロピーの変化はない

理想気体の可逆準静的な断熱過程ではエントロピーの変化はないはずである. これを確認するように.

理想気体のエントロピーはその基本方程式 (11.21) で与えられる. Mayer の関係 (14.13) を使ってそれを次のように書こう:

$$S = S_0 + C_V \left[\log \frac{E}{E_0} + (\gamma - 1) \log \frac{V}{V_0} \right]. \quad (\text{Ex14.5})$$

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 ($\rightarrow$ (11.18)), これは $EV^{\gamma-1}$ 一定を意味するが, そうすると (Ex14.5) は $S = S_0$ を意味する..

Ex.14.4 高度と気温の関係

空気が上昇するとき, それは断熱可逆準静的に膨張すると近似してよい. さらに空気は理想気体で近似する. このとき 1 km 上昇することに何度気温は低下するかを求めよう. 高度 z において気圧が $P(z)$, 温度が $T(z)$, 密度が $\rho(z)$ であり, 空気の平均分子量は M であるとする. $dT(z)/dz$ をもとめよ, というのが問題である.

モル体積は $M/\rho(z)$ だから, 理想気体の状態方程式は

$$P(z)M/\rho(z) = RT(z). \quad (\text{Ex14.6})$$

垂直方向の力の釣り合いを単位面積の底辺を持ち厚さが dz の円盤 (図 Ex14.1) について考えると

$$P(z) + dP(z) + g\rho(z)dz = P(z). \quad (\text{Ex14.7})$$

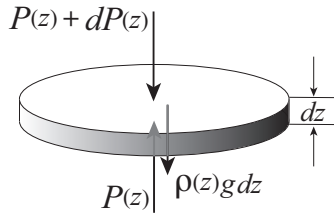


Figure Ex14.1: 厚さ dz , 単位面積の円盤について力の釣り合いを考える.

よって,

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g. \quad (\text{Ex14.8})$$

ここで状態方程式 (Ex14.6) を使って密度を消去すると

$$\frac{dP(z)}{dz} = -Mg \frac{P(z)}{RT(z)}. \quad (\text{Ex14.9})$$

$T(z)$ についての微分方程式が欲しいので $P(z)$ を Poisson の関係 PV^γ 一定 ($\rightarrow$ 14.9) と状態方程式を組み合わせ得られる $P(T/P)^\gamma = P^{1-\gamma}T^\gamma$ 一定を使って $T(z)$ で書く. この関係は $(1-\gamma)dP/P + \gamma dT/T = 0$ だから (Ex14.9) は

$$\frac{1}{P(z)} \frac{dP(z)}{dz} = -\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} = -Mg \frac{1}{RT(z)}. \quad (\text{Ex14.10})$$

つまり

$$\frac{dT(z)}{dz} = -\frac{Mg(\gamma-1)}{\gamma R}. \quad (\text{Ex14.11})$$

$M = 29 \text{ g/mol}$, $\gamma = 1.41$, $R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/K}$, $g = 980 \text{ cm/s}^2$ を入れると大体 10 K/km になる.

Ex.14.5 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可逆性による生成量を小さくできると考えられる. 系の温度を T_1 から T_2 ($> T_1$) に変化させたいとして, 系を温度 T_2 の熱浴につけてこれを実行する場合と, まずある中間の温度 T_m ($T_1 < T_m < T_2$) の熱浴を使って $T_1 \rightarrow T_m$ の変化を実行し, ついで温度 T_2 の熱浴につけて $T_m \rightarrow T_2$ の変化を実行するとしよう. $T_m \in (T_1, T_2)$ である限り, 生成されるエントロピーは一段で温度を変える場合よりも小さくなるだろう. 本当にそうなるか? (以下を読む前に読者はまず自分で計算を試みることを勧める.)

ここで 14.10 と同様熱容量が一定値 C の系と熱浴からなる孤立系を考える. 初めは系の温度が T_1 , 熱浴の温度が T_m であると, 全エントロピー変化は

$$\Delta S + \Delta S_B = \int_{T_1}^{T_m} dT \frac{C}{T} - \frac{C(T_m - T_1)}{T_m} = C \log \frac{T_m}{T_1} - C \frac{T_m - T_1}{T_m}. \quad (\text{Ex14.12})$$

二段目では, はじめ系の温度が T_m , 熱浴の温度が T_2 であるから

$$\Delta S + \Delta S_B = C \log \frac{T_2}{T_m} - C \frac{T_2 - T_m}{T_2} \quad (\text{Ex14.13})$$

である. よって 2 段階でのエントロピーの総変化は

$$\Delta S^{(2)} = C \log \frac{T_2}{T_1} + C \left[\left(\frac{T_1}{T_m} + \frac{T_m}{T_2} \right) - 2 \right]. \quad (\text{Ex14.14})$$

一足飛びに一段で温度を変化させるときは, 上の式で $T_m = T_1$ あるいは T_2 と置いて

$$\Delta S^{(1)} = C \log \frac{T_2}{T_1} + C \left[\left(\frac{T_1}{T_2} \right) - 1 \right]. \quad (\text{Ex14.15})$$

A, B ともに正数とすると, 次の関数は $f(A) = f(B)$ で, しかも強い意味で凸関数である ($f''(T) = 2A/T^3 > 0$):

$$f(T) = \frac{A}{T} + \frac{T}{B}. \quad (\text{Ex14.16})$$

よって $f(A) = f(B) > f(T)$ がすべての A と B の間にある T で成り立つ ($\min f(T) = f(\sqrt{AB})$) から, $\Delta S^{(2)} < \Delta S^{(1)}$ である.

この論法を繰り返すと (続きを読む前に自分でやってみよう), エントロピーの変化をさらに小さくできるに違いない. 温度変化各段 $\tau = (T_2 - T_1)/M$ の M 段階で温度を変えよときの (いろいろな温度の) 熱浴のエントロピー変化の総計は (Ex14.14) の第二項を参考にすると 次のようになり, $M \rightarrow \infty$ の極限もわかる:

$$C \left[\left(\frac{T_1}{T_1 + \tau} + \frac{T_1 + \tau}{T_1 + 2\tau} + \cdots + \frac{T_2 - \tau}{T_2} \right) - M \right] \quad (\text{Ex14.17})$$

$$= -C \left(\frac{\tau}{T_1} + \frac{\tau}{T_1 + \tau} + \cdots + \frac{\tau}{T_2} + O[\tau^2] \right) \rightarrow -C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -C \log \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{Ex14.18})$$

つまり, $M = 2$ の場合の (Ex14.14) にならって (Ex14.17) + $\Delta S = \Delta S^{(M)}$ と書くと,

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \Delta S^{(M)} = 0. \quad (\text{Ex14.19})$$

期待どおり, 準静可逆的に温度を変えることができた.

Ex.14.6 準静的等温化過程

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 ($\rightarrow$ 15.1) (たとえば Carnot エンジン A.8) を熱源の温度差がなくなるまで作動させればこれが実現できるはずである. 本当にそうなるか?

Ex.15 演習: 熱機関と熱ポンプ

Ex.15.1 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 Ex15.1):

- (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 Ex15.1 の $A \rightarrow B$).
- (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 ($B \rightarrow C$)³⁸⁴.
- (iii) 次にで温度 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) ($C \rightarrow D$).
- (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) ($D \rightarrow A$).

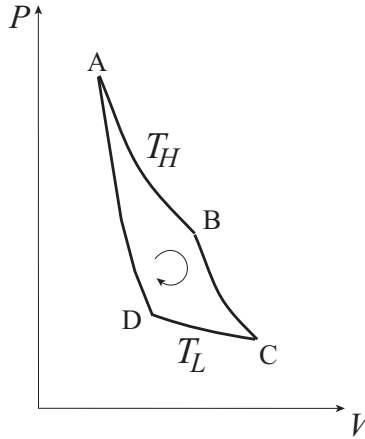


Figure Ex15.1: Carnot エンジンが使うサイクル過程: AB および CD は準静的等温過程, BC および DA は準静的断熱過程である. 作業物質は理想気体なので等温過程では内部エネルギーは一定である, ということはそこで系がする仕事 (系にされる仕事) は系が吸収する熱 (系が放出する熱) に等しいということだ.

このエンジンの効率率は (15.8) で与えられることを示せ. 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に比例する.

系 (エンジン) に加えられる仕事は

$$W = - \oint_{\text{ABCD}} P dV \quad (\text{Ex15.1})$$

つまり, エンジンが一サイクルにする仕事 $|W|$ は図 Ex15.1 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 ($\rightarrow$ (11.18)), 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

$$Q_H = \int_{A \rightarrow B} P dV = \int_{A \rightarrow B} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \log \frac{V_B}{V_A} > 0. \quad (\text{Ex15.2})$$

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

$$|Q_L| = - \int_{C \rightarrow D} P dV = \int_{C \rightarrow D} \frac{RT_L}{V} dV = RT_L \log \frac{V_C}{V_D}. \quad (\text{Ex15.3})$$

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 (Ex15.2) と (Ex15.3) 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に比例する.

Ex.15.2 熱ポンプ

Ex.15.3 ガス冷蔵庫

³⁸⁴ これが, Carnot が高く評価した, Watt の膨張原理である. A.4 参照.

Ex.16 演習: 二つの系の間の平衡

Ex.16.1 極小量み込みの定理の証明

[証明] 直接的に Jensen の不等式 (→13.3) を確かめよう.

$$\begin{aligned}
 \lambda h(x) + (1-\lambda)h(x') &= \lambda \inf_{x=x_1+x_2} [f(x_1) + g(x_2)] + (1-\lambda) \inf_{x'=x'_1+x'_2} [f(x'_1) + g(x'_2)] \\
 &= \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} \left\{ [\lambda f(x_1) + g(x_2)] + [(1-\lambda)f(x'_1) + g(x'_2)] \right\} \\
 &= \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} \{ [\lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x'_1)] + [\lambda g(x_2) + (1-\lambda)g(x'_2)] \} \\
 &\geq \inf_{x=x_1+x_2, x'=x'_1+x'_2} [f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x'_1) + g(\lambda x_2 + (1-\lambda)x'_2)] \quad (\text{Ex16.1}) \\
 &\geq \inf_{\lambda x + (1-\lambda)x' = \lambda(x_1+x_2) + (1-\lambda)(x'_1+x'_2)} [f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x'_1) + g(\lambda x_2 + (1-\lambda)x'_2)] \quad (\text{Ex16.2}) \\
 &= h(\lambda x + (1-\lambda)x'). \quad (\text{Ex16.3})
 \end{aligned}$$

ここで, (Ex16.1) から (Ex16.2) に行くとき, x と x' を独立に別々に固定する方が $\lambda x + (1-\lambda)x'$ をひとまとめに固定するより条件が厳しいので, 条件を緩めた下限は元の下限より大きいことはない, ということを使った.

Ex.17 演習: 混合エントロピー

Ex.17.1 化学エネルギーと機械エネルギーの等価性

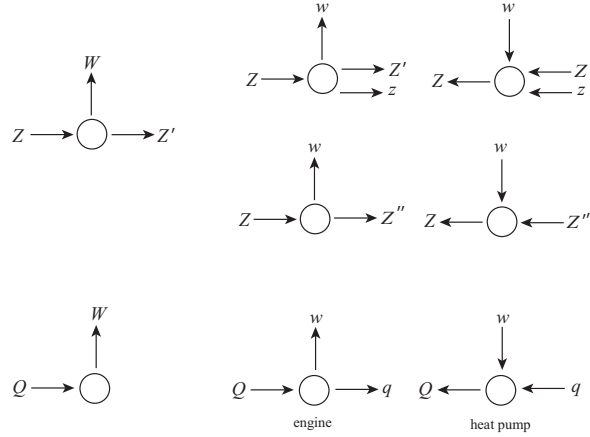


Figure Ex17.1: 第二法則によるありうる制限: Z, Z', Z'', z : 化学作用 (いわゆる質量作用). どの場合でもマルで表されている装置の状態は過程の後で元の状態に戻らなくてはならない. $Z \rightarrow Z'$ は元に戻れない. そのためには compensation reaction z の生成が必要である.

Ex.17.2 混合エントロピーの力学的導出

Ex.17.3 混合エントロピーの意味

簡単のために一対一の混合, 17.12 など $x = 1/2$ の場合を考えよう.

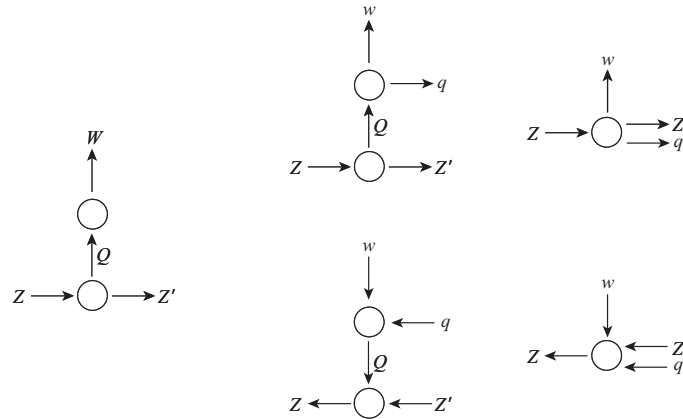


Figure Ex17.2: 第二法則によるありうる制限: 化学熱力学を熱エネルギーに変換しそれを機械エネルギーに変える以外に化学エネルギーを機械エネルギーに変換する手段がないとすればどうなるか Z, Z', Z'', z : 化学作用 (いわゆる質量作用). どの場合でもマルで表されている装置の状態は過程の後で元の状態に戻らなくてはならない. $Z \rightarrow Z'$ は元に戻れない. そのためには compensation reaction z の生成が必要である.

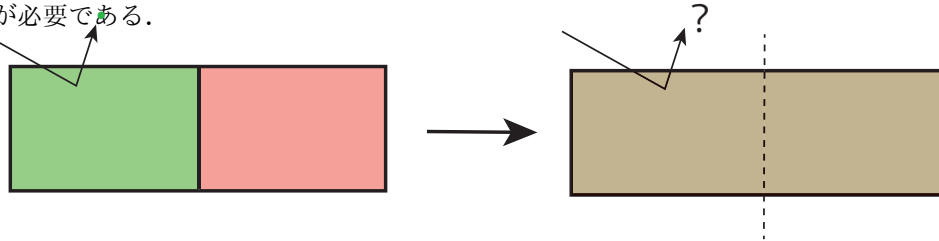


Figure Ex17.3: 一対一混合から粒子を取り出す実験

ここで系の左半分から粒子を叩き出す実験を考える³⁸⁵(図 Ex17.3). 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っちになるかは半々だから, 予想できない (図 Ex17.3 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³⁸⁶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しまったことが聞かないとわからなくなった. 系について失われたわれわれの「知識」は, 実験一回あたり YES/NO の質問を一つすれば獲得できる知識であった.

知識の量は, それを知るために必要な質問の数で定量できるだろう. YES/NO の答えがまったく予想できない質問ひとつの答えで獲得できる知識の量 (獲得できる情報量と呼ぶ) を 1 ビットの情報という.

$x = 1/2$ の場合, 混合エントロピーは $\Delta S = NR \log 2$ で与えられる. 容器が空になるまでこの実験を続け一回ごとに YES/NO の質問をしないと混ぜた後の完全な知識を得たことにはならない. 何回質問しなくてはならないか? 1 モルは Avogadro 数 N_A 回粒子を叩き出せばなくなるから NN_A ビットの情報が混合によって失われたことになる.

次に, 断熱自由膨張で体積が 2 倍になる場合を考えよう (図 Ex17.4). またまた粒子を叩き出す実験を考える.

³⁸⁵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までは使っていないことに注意.

³⁸⁶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.

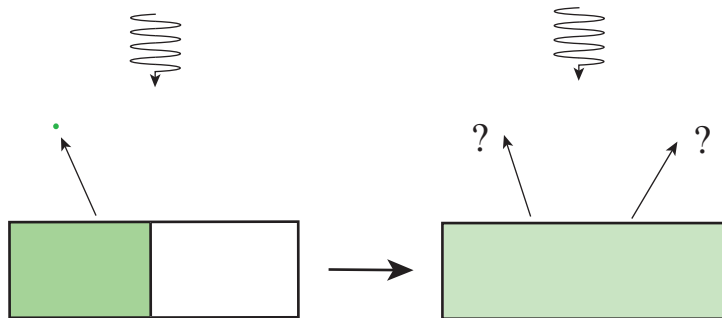


Figure Ex17.4: 断熱自由膨張で体積が 2 倍になる場合.

体積が二倍になる前は粒子は必ず左から飛び出す⁴、二倍になった後では左右どちらから出るかわからない。これまた「左からですか」という YES/NO で答えられる質問ひとつ分の知識情報が膨張で失われたことになる。この時のエントロピーの増加は $\Delta S = NT \log 2$ と上の混合問題の場合とまったく同じである。エントロピーの増加はひとえに膨張による (→17.12) という考えと整合している。

この二つの例から、ある変化によるエントロピーの増加は、その変化の結果生じた状態について、変化前と同程度の記述ができるためにわれわれがさらに知らなくてはならない情報の量と定量的に関係しているらしいことがわかる。

化学物質の違いということを次のように整理することができる: われわれは化学物質を巨視的に識別することができる。鍵になる点は巨視的に識別できる化学物質の違いを巨視的手段で消去できないことだ。それゆえ、異なった化学物質を混ぜても、常にそれを分離する巨視的手段がある。巨視的手段で消去できない化学物質の差異は通常ミクロな違いと解釈されるが、そういうことは巨視的実験手段では確認できない。

Ex.17.4 氷の融解エントロピー

たとえば、 $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ 、1 気圧で水 1 モルが液体の水になるとき、融解の潜熱は 5940 J/mol である。よって、温度 0°C の液体の水は固体の場合よりも $\Delta S = 5940/273 = 21.75\text{ J/K}\cdot\text{mol} = 2.6R$ ($R = 8.314\text{ J/K}\cdot\text{mol}$) となる。これは、直感的な分子の描像では、何を意味するだろうか? 先に、??で見たように、1 分子あたり一つの YES/NO で答えられる質問で得られる情報の量 1 ビットは $R \log 2 = 0.693R$ である。ということは、融解のエントロピーは 1 分子あたり $2.6/0.693 \approx 3.7$ ビットに相当することがわかる。

ミクロなモデルを仮定した解釈は次の通り。氷の結晶にはめ込まれている水の分子と液体の中の水の分子を比べると、四回くらい余計に YES/NO の質問をしないとその状態を氷の中と同程度には知ることができない、ということである。たとえば、液体の中で分子は (水素結合などのために) それほど自由に動けはしないが回転はできるようになると考えるとその回転軸をオクタントで指定するだけでも 3 ビットはいるのである。

Ex.18 演習: 等温過程と Legendre-Fenchel 変換

Ex.18.1 はじめと終わりが等温なら何が起こってもいいか

Ex.18.2 sup と max

‘max’ は最大値であって、 $M = \max_{y \in C} f(y)$ は、関数 f が集合 C の中のある点で実際に一番大きな値 M をとる、ということを意味するのに対して、 $M = \sup_{y \in C} f(y)$ は f が C 上で取る値の上限のうちで最小のもの (つまり集合 $f(C)$ の最小上界) が M だということを意味するから、 f が実際に M の値を取るような点が C の中になくて構わない。例えば $C = (-1, 1)$ において $f(y) = 1 - y^2$ については $\max_{y \in C} f = \sup_{y \in C} f = 1$ であるが、 $g = y^2$ だと $\max_{y \in C} g(y)$ は存在しないが $\sup_{y \in C} g(y) = 1$ である。だから、sup と max は区別しなくてはならないが、直感的には最大値ではあるので、sup を max と考えていて構わない。

Ex.18.3 内部エネルギーを全変数で Legendre-Fenchel 変換するとどうなるか?

熱力学で使われる Legendre-Fenchel 変換はいつもその全熱力学変数についてではなくその真部分集合についてのものである (→18.8) が、 $E = E(S, \mathbf{Y})$ の全独立変数について Legendre-Fenchel 変換するとどうなるか? E は示量変数の一次同次式なので (→3.6)

$$0 = \sup_{S, \mathbf{Y}} [ST + \mathbf{y} \cdot \mathbf{Y} - E] \quad (\text{Ex18.1})$$

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

$$E = \sup_{T, \mathbf{y}} [ST + \mathbf{y} \cdot \mathbf{Y}] \quad (\text{Ex18.2})$$

である。0 はまったく曖昧さがない出発点である。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 (Ex18.1) を熱力学の基礎として据えることも可能だろう; 温度と操作座標の共役変数すべて $(T, \mathbf{y})$ の関数として、0 は完全な熱力学関数 (→18.12) ののだ。

Ex.18.4 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 F^* と書く:

$$F^* = \{(x^*, \mu^*) \mid f(x) \geq x^* \cdot x - \mu^* \text{ for } \forall x \in \mathbb{R}^n\}. \quad (\text{Ex18.3})$$

この集合が閉凸集合であることは次のように直接 (5.2) をチェックすればいい: (x_1^*, μ_1^*) と (x_2^*, μ_2^*) が F^* に属しているとしよう. $\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$f(x) \geq x_1^* \cdot x - \mu_1^*, \quad (\text{Ex18.4})$$

$$f(x) \geq x_2^* \cdot x - \mu_2^* \quad (\text{Ex18.5})$$

であるから $\lambda \in [0, 1]$ として

$$f(x) \geq (\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*) \cdot x - (\lambda \mu_1^* + (1 - \lambda)\mu_2^*) \quad (\text{Ex18.6})$$

が成り立つ. つまり, $(\lambda x_1^* + (1 - \lambda)x_2^*, \lambda \mu_1^* + (1 - \lambda)\mu_2^*) \in F^*$ であった.

$\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$f(x) \geq x^* \cdot x - \mu^* \quad (\text{Ex18.7})$$

ということは $\forall x \in \mathbb{R}^n$ に対して

$$\mu^* \geq x^* \cdot x - f(x) \quad (\text{Ex18.8})$$

ということだから

$$\mu^* \geq \sup_x [x^* \cdot x - f(x)] \quad (\text{Ex18.9})$$

を意味する. つまり, $(x^*, \mu^*) \in F^*$ ということは関数 f^* を次のように定義すると

$$\mu^* \geq f^*(x^*) = \sup_x [x^* \cdot x - f(x)]. \quad (\text{Ex18.10})$$

言い換えると, $F^* = \text{epi } f^*$ ($\rightarrow$ 13.2) ということだ. F^* は閉凸集合だから f^* は凸関数である, あるいは, すでに 18.10 で見たように, (Ex18.10) は f^* が凸関数であることを意味する.

f^* は各点 x^* で, $(x, \mu) \in F = \text{epi } f$ の条件下で, アフィン関数 $g(x^*) = x \cdot x^* - \mu$ の上限値になっている.

Ex.18.5 劣勾配は凸集合だ

Ex.19 演習: 温等圧過程と Gibbs エネルギー

Ex.19.1 Helmholtz エネルギーに見られる混乱

久保の演習書など全ての本で磁場のある時の Helmholtz エネルギーに混乱が見られる.

Ex.19.2 xcwmpriin‘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,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{Ex19.1})$$

は, 温度, 圧一定の可逆準静的条件下では ($\rightarrow$ 17.1)

$$\Delta G = Z \quad (\text{Ex19.2})$$

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は

$$\Delta G = \Delta A - W = \Delta A + P\Delta V \quad (\text{Ex19.3})$$

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

$$\Delta G \leq Z. \quad (\text{Ex19.4})$$

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 (19.16) を出したのと同様議論で, 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

$$|\Delta G| \geq |Z| \quad (\text{Ex19.5})$$

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.

Ex.19.3 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, その沸点 T_b が ΔT だけ上昇し, 新たな沸点で純粋の液体の蒸気と不純物が x モル分率入った液体とが化学平衡にあることとなる. (19.30) に相当する式は

$$\mu_G^\ominus(T_b + \Delta T) = \mu_L^\ominus(T_b + \Delta T) + R(T_b + \Delta T) \log(1 - x). \quad (\text{Ex19.6})$$

議論は 19.12 とまったく並行だから、 L を気化熱として

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{L} x. \quad (\text{Ex19.7})$$

沸点が T_b から不純物のために上昇する理由は、 T_b においてその蒸気圧が P でなく ΔP だけ減るためである。これを見積もるためには温度 T_b 圧力 $P - \Delta P$ で化学ポテンシャルの一致を書き下せばいい:

$$\mu_G^\ominus(T_b, P - \Delta P) = \mu_L^\ominus(T_b, P - \Delta P) + RT_b \log(1 - x). \quad (\text{Ex19.8})$$

化学ポテンシャルの圧力依存性が必要であるが、それも (19.24) からわかって P の周りに Taylor 展開すれば

$$-v_G \Delta P = -v_L \Delta P - RT_b x. \quad (\text{Ex19.9})$$

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、さらに気体は大体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

$$\Delta P = Px \quad (\text{Ex19.10})$$

と与えられる。これは本質的に Raoult の法則 ($\rightarrow$ 17.13) である。

Ex.19.4 減圧蒸留の通則

有機化合物で圧力を半分にすると沸点は 10K くらい下がると言われている。本当か？

Ex.20 演習: ヤコビアンを活用

Ex.20.1 熱力学関数の滑らかさについて

統計力学の結果では熱力学ポテンシャルはほとんどの場合区分的に正則である。しかし、統計力学が熱力学より基本的な物理の分野というわけではないから、経験科学としてのこの結論の意味は極めて不明瞭である。正則性の実験的検証は至難だろう。

Ex.21 演習: エントロピー弾性

Ex.21.1 エントロピー弾性の直感的描像

エントロピーは Ex.17.3 で見たところによると、系の状態をマクロな見方よりも立ち入った見方をするときに必要な知識の量と関係していた。この見方によると (21.14) は、輪ゴムを作っているポリマーの状態を指定するのが引っ張るほど簡単になる、ということの意味する。その極端なイメージは図 Ex21.1 である。つまり、引っ張ると動く範囲が狭まるし、くねり方も制限される。

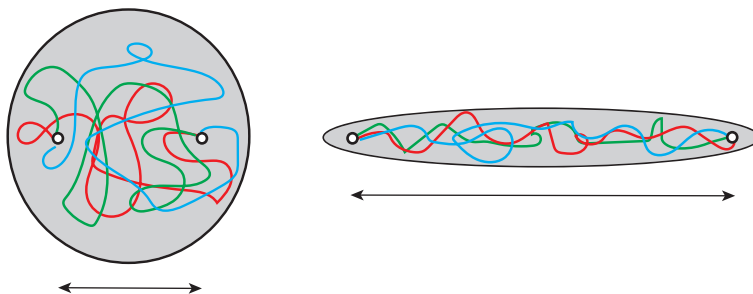


Figure Ex21.1: 引き延ばされると鎖の動ける範囲が少なくなる。3色違うコンフォメーションが描いてあり、大体の動ける範囲が灰色の領域。

では、輪ゴムの長さを一定にしておいて張力を増加できるとすると輪ゴムのエントロピーはどうなるか？直感的イメージ (図 Ex21.1) に基づくならば、どうにかしてエントロピーを増加させない限り張力は増えない (あるいはバネ定数が大きくなれない)。これを示せるだろうか？つまり、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F} \right)_L > 0 ? \quad (\text{Ex21.1})$$

やることはいつもの通りである:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F} \right)_L = \frac{\partial(S, L)}{\partial(F, L)} = \frac{\partial(S, L)}{\partial(T, L)} \frac{\partial(T, L)}{\partial(F, L)} = \frac{C_L}{T} \Big/ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L > 0 \quad (\text{Ex21.2})$$

不等号は、21.3 の実験事実 (4) (と比熱が正であること) による。

Ex.21.2 断熱消磁の解釈について

Ex.22 演習: 凸性による熱力学の不等式

Ex.22.1 孤立した系の平衡状態についての熱力学の変分不等式³⁸⁷
孤立系について³⁸⁸, 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 (→[12.10](#))

$$\Delta S \leq 0 \quad (\text{Ex22.1})$$

を満足する。複合系の場合は, その内部の拘束条件に抵触しない限り結果は上と同様である。しかし, 内部的拘束条件を摂動が変えてしまう場合には

$$\Delta S > 0 \quad (\text{Ex22.2})$$

が生じる場合もありうる。この時は, 内部拘束条件を緩めると平衡状態が自発的に変化するということを意味する。ゆえに, ([Ex22.2](#)) は平衡状態の内部的拘束条件を緩和した際の発展条件 *evolution criterion* と呼ばれる。

従来, ([Ex22.1](#)) は平衡状態の安定条件と言われてきたが, 単純系の場合は凸関数 $-S$ についての単なる Jensen の不等式 (→[13.3](#)) に過ぎない。したがって, 単純系, あるいは内部拘束条件を変更しない場合 ([Ex22.2](#)) は絶対に生じない。

Ex.22.2 孤立していない系の平衡状態についての熱力学の変分不等式
孤立していない系への熱力学の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 [Ex22.1](#))。系 S と相互作用しその外側にある系は「浴」 *reservoir* と言われる³⁸⁹。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ると ([Ex22.1](#)) から

$$\Delta S + \Delta S_{\text{res}} \leq 0 \quad (\text{Ex22.3})$$

が得られる。ここで Δ は系と浴の区別は保って, しかし, その間での熱力学座標の交換を許容するような摂動に対する変分結果を示す。?? の後に書いてあるように, これも全体の (−) エントロピーの凸関数性による。

浴においては, 熱力学座標の共役量の値は摂動前の系そのものの共役量の値と一致するように選ぶ。そして, 系と浴の間で示量量は自由に交換できるとする。系が示量量 $\Delta E, \Delta V, \Delta X, \Delta N$, etc., を浴から得たとして³⁹⁰。

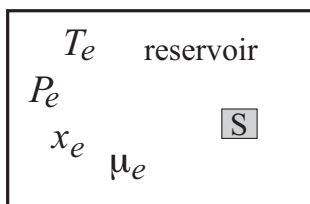


Figure Ex22.1: 系 S は巨大な孤立系の一部であり (全体が巨大なので) 示強変数 T_e, P_e など是一定に保たれていると考えてよい。これらの共役変数 (S, V , など) は系と残りの部分との間で自由にやりとりできるとする。

‘浴’についてはすべての示量量が一定なので

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \sum \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N \quad (\text{Ex22.4})$$

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は, $\Delta S + \Delta S_{\text{res}}$ だから, ([Ex22.4](#)) から不等式 ([Ex22.3](#)) は

$$\Delta S - \frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \sum \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N \leq 0 \quad (\text{Ex22.5})$$

を意味する。これがエントロピーの凹関数性の結果である。

注意 ([Ex22.5](#)) において, ΔN は系と浴のやり取りそのものであって, 系内で反応が生じるか否かとはまったく無関係である。化学反応が系で生じる場合には, 化学組成で系に生じる変化を ΔN とし, ΔN は系と浴のやり取りそのものである。 $\Delta E, \Delta X$ などがゼロではないから $\mu_e \cdot \Delta N = \mu_e \cdot \Delta N$ が成り立つ保証はない, これは本質的に [12.7](#) の繰返しである。

³⁸⁸ 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。

³⁸⁹ 「浴」と言われる巨大な系 (理論的には無限に大きな系) を扱うのは胡散臭いと思う人は, 系の増大列をとって極限を考えることになる。そうでなければ, 操作座標の共役量を一定に保ちうる特別な系を用意することとなる (たとえば, [8.7](#) 参照)。

³⁹⁰ ここではどの座標も交換可能としているが, その一部のみに交換を制限しても構わない。その場合は以下に出てくる式, 特に ([Ex22.5](#)) から交換されない示量量を除けばよい。

Ex.22.3 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

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{1}{T_e} \delta E - \frac{P_e}{T_e} \delta V + \frac{x_e}{T_e} \delta X + \sum \frac{\mu_e}{T_e} \delta N \quad (\text{Ex22.6})$$

と書けて、系については ΔS を δ のついた状態局所的な³⁹¹ 変化量で展開できるだろう:

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S + \dots \quad (\text{Ex22.7})$$

一次の項は、微係数は平衡状態で計算するのだから、

$$\delta S = \frac{1}{T_e} \delta E + \frac{P_e}{T_e} \delta V - \frac{x_e}{T_e} \delta X - \sum \frac{\mu_e}{T_e} \delta N. \quad (\text{Ex22.8})$$

この式および (Ex22.6) から小さな熱力学的変分を平衡状態に適用すれば (Ex22.3) は、環境条件によることなく、小さな変分について常に

$$\delta^2 S \leq 0 \quad (\text{Ex22.9})$$

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 (→13.5) から、特に「浴」など使うことなしに、直ちに得られることに注意³⁹²。

Ex.23 演習: 相平衡と相変化

Ex.23.1 タンパク質の相転移

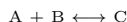
郷氏によって最初に明確に認識された事実である。速度論的考察では funnel がどうのこうのという議論があるが、配座空間の高次元性を正面から捉えない間違った見方である。高次元性は低次元での funnel をも、極端に言えば、ゴルフコースのグリーンとホールのようなものに変える。これは高次元球の体積がほとんどその「皮」の部分にあることから明らか (例えば拙著 ‘Perspectives’ の Q17.4 High dimensional volume is near its skin (p208) を見よ。100 次元でも半径の 5 % の厚さの皮が 99.4% の体積を占める。1000 次元だと皮以外は 5×10^{-21} % の体積を占めるに過ぎない。つまり、一次元の切り口がたとえロート状に見えても本来の高次元空間では似ても似つかない。)。いかに低次元の動力学にシャペロンなどを使って落とし込むかというのが本質である。

Ex.24 演習: 熱力学の第三法則

Ex.25 演習: 化学反応と化学平衡: 概論

Ex.25.1 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³⁹³。ここで平衡定数が K ³⁹⁴ の平衡条件

$$[C]/[A][B] = K = 1 \quad (\text{Ex25.1})$$

³⁹¹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 (熱力学的変分で実現する場合を除き) 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。

³⁹²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。

³⁹³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。

³⁹⁴このような条件は後に熱力学によって導かれる (→25.19)。

を仮定する。ただし、 $[X]$ は化学物質 X のモル濃度³⁹⁵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 (Ex25.1) は $x/(2-x)^2 = 1$ 、つまり平衡なら $x = 1$ でなくてはならない。これから、系の化学組成 (今現在、実際に系の中にある化合物の量) は化学組成座標で $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (1, 1, 1)$ と表現できる。これは A, B, C を各 1 モル仕込むことでも同じ状態はできるということを意味する。

ここで、新たな化学平衡が達成されたときには、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座標と同じだとするのは自然かも知れない。そこで、系は閉じているので数学的に必須ではないが³⁹⁶、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でありうる。

(2) ここで (1) に出てきている系で、物質的に閉じたまま、例えば、温度 (あるいは E) を変更したところ、 $(??)$ の中の定数 K (化学平衡定数 $\rightarrow$ 25.19) が $K = 3$ になったとすると、 $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (2/3, 2/3, 4/3)$ になる。もちろん物質座標は (先に更新し終わっていると) $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ のままである。しかし、化学組成座標は実際に存在する化学組成を表現しているから、ここで物質座標を $(N_A, N_B, N_C) = (2/3, 2/3, 4/3)$ と更新しておくのがいろいろと都合がいいかもしれない (もちろん更新は必須ではない)。

(3) ここに出てきた系を用意するには同値な物質座標 (つまり同じ平衡状態を生成できる仕込み量 $\rightarrow ??$) の取り方のうちのどれかを用意すればよい、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³⁹⁷。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 $(??)$ に従えば $(2-x)/x^2 = 1$ を満たすから $x = 1$ 、つまり系の化学組成はもちろん (1) の場合と同じ $(\tilde{N}_A, \tilde{N}_B, \tilde{N}_C) = (1, 1, 1)$ である。平衡に達したこの場合も物質座標を $(N_A, N_B, N_C) = (1, 1, 1)$ と取るのが都合がよいかもしれない。

(4) 以上では準備した単一の閉じた系の中で勝手に反応が進行してしまう場合であるが、たとえば、体積が $1/2$ で A のみ 2 モル含む系 (その物質座標は $(2, 0, 0)$ で、その化学組成座標もこれに等しい) と体積が $1/2$ で B のみ 2 モル含む系 (その物質座標は $(0, 2, 0)$ で、その化学組成座標もこれに等しい) を用意しておいて、合体させて体積 1 の系を作ることもできる。このとき出来上がった系の物質座標は、もちろん、 $(2, 0, 0) + (0, 2, 0) = (2, 2, 0)$ としてよいが、化学組成は、反応があったから当然ながら加法的にはならず、 K の値次第でいろんな場合になる。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。

(5) (1) で用意した系に後で C を 2 モル実験者が加えたとしよう。系の物質座標は $(1, 1, 1) + (0, 0, 2)$ 、つまり、 C を加えたあと物質座標は $(1, 1, 3)$ になる³⁹⁸。 $K = 1$ であれば、物質座標を $(1, 1, 3)$ と書いた場合 C が余計あるので、それが y モル分解するとしよう。平衡関係から $(3-y)/(1+y)^2 = 1$ つまり $y = (-3 + \sqrt{17})/2$ で化学組成は $((\sqrt{17}-1)/2, (\sqrt{17}-1)/2, (9-\sqrt{17})/2)$ になる。

Ex.25.2 化学反応の「三つの過程」について

この装置を使うと、原理的には、実際の反応が構成されるとされている三つの過程を実現することが可能である：

- (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。
- 混合についての注意 以上は「三つの過程」の標準的記述であろうが、混合/脱混合過程と化学反応を分離するのは現実的ではない。多くの化学反応の実験は純粋試薬から始まる。それを van'tHoff の平衡箱は実現するが (a)-(c) を別個に実現するわけではない。

Ex.25.3 部分モル量について

Ex.25.4 物質座標の数学的表現とその代表元³⁹⁹

通常の熱力学座標が与えられているとき、系の物質座標 N は反応写像 ($\rightarrow$ 4.6) によって化学組成座標 $\tilde{N}$ を $\tilde{N} = R_{E,\mathbf{X}}(N)$ のように決定する。同一の $\tilde{N}$ を反応写像で与える物質座標の選択は無数にある ($\rightarrow ??$)。つまり、物質座標の値域 (物理・化学的に可能な範囲) に次のような同値関係 $\approx$

$$N \approx N' \iff R_{E,\mathbf{X}}(N) = R_{E,\mathbf{X}}(N') \quad (\text{Ex25.2})$$

を導入すると、数学的には物質座標は $\mathbb{R}^{+D}$ の $\approx$ による同値類とみなせる。ただし、ここで D は物質座標空間の次元、つまり、操作的に独立に量を変更できる化学物質の個数である。言い換えると、 $\mathbb{R}^{+D}/\approx$ の元が独立物質座標に対応する。

化学反応 $\cdot b$ が化学量論的ならばその反応を次のように代数的に表現できる ($\rightarrow$ 25.4, 特に (25.2))

$$\sum \nu_i^b C_i = 0. \quad (\text{Ex25.3})$$

よって、 $(E, \mathbf{X})$ に依らずに反応 b の反応座標 (反応進行度) ξ^b を使えば、同値関係 $N \approx N'$ は次の式を満たす $\Delta \xi^b$ の存在と等価である：

$$N_i - N'_i = \sum_b \nu_i^b \Delta \xi^b. \quad (\text{Ex25.4})$$

³⁹⁵単位は mol/l である。

³⁹⁶同一の化学組成座標に対応する物質座標 (同値な物質座標) のとり方は数限りなくある ($\rightarrow ??$)。

³⁹⁷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 ($\rightarrow$ 25.6)。

³⁹⁸この選び方が都合がいい場合が多いだろうから推薦できる。しかし、 $(2, 2, 0) + (0, 0, 2) = (2, 2, 2)$ も、推薦はしないが、完全に許与される。物質座標を $(2, 2, 2)$ としたときは、 x モルの A が平衡に達するまでに消費されるとすると $(2+x)/(2-x)^2 = 1$ だから $x = (5 - \sqrt{17})/2$ 。つまり、結果得られる化学組成座標は $((\sqrt{17}-1)/2, (\sqrt{17}-1)/2, (9-\sqrt{17})/2)$ 。もちろん、本文の結果と一致する。

³⁹⁹辻下徹氏のご教示に基づく。

化学反応が化学量論的でない場合、いわゆる化学量論的係数のみならず、関与する化学物質も $(E, \mathbf{X})$ によるから $R_{E, \mathbf{X}}$ で決まる同値関係を上のように簡単に化学反応式を使って表現することはできない。

実践的には Ex.25.5 で説明されているように (あるいは、すでに例 Ex.25.1 で見たように) $\mathbb{R}^{+D} / \approx$ の中の都合のよいメンバーを採用するのがよい。

Ex.25.5 化学変数 N および $\tilde{N}$ 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 $\tilde{N}$) はいかなる変化の途上でも凍結できるという要請がある。その後、(通常の熱力学座標の) 期待していた変化が完了した後で真の化学平衡に到達するために化学反応の進行が許される。このアドホックな従来のやり方にできるだけ沿うという保守的路線がわれわれのここでのおおよその「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 ' N ' は物質座標 N と解釈する。それ以外の場合は、' N ' は化学組成座標 $\tilde{N}$ と解釈する。

より詳しく言うと、多方便的には、次のようにするのがいいだろう (すでに??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 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 $\tilde{N}^*$ を (?? (I) に例があるように) 計算する。そして、系の物質座標の値を $\tilde{N}^*$ の値と一致するように更新する。

(III) 化学物質が (ΔN のように) 加えられるときは、物質座標は まず $N \rightarrow N + \Delta N$ 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。

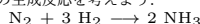
Ex.25.6 分離不可能化合物の取り扱い

Ex.25.7 Le Chatelier の原理についての反例?

反応が右に進行すると、生成系の物質の化学ポテンシャルは増え、反応系ではその逆になる、とは限らない。

(25.56) のような不等式を利用するとき (より一般的に、le-Chatelier の原理に関係した不等式を使うとき) 不等式が導かれた条件を忘れてはいけない。だから (25.56) では T と P が固定されていることを忘れてはいけない⁴⁰⁰。

次のアンモニアの生成反応を考えよう:



(25.56) を使うために系は温度圧一定の条件とする。この系に窒素を加えて平衡がどっちにずれるかを調べよう。この例では触媒なしには反応は進行しないので触媒はあるとすると微量でよいので系の物質座標を変えるものではない。気体も混合物も理想気体と近似するので、Dalton の法則 (→17.10) を使って、その化学ポテンシャルは一般に

$$\mu = \mu^\ominus + RT \log(Px), \quad (\text{Ex25.5})$$

と書ける。ただし、 x はモル分率とする。よって、化学物質 $*$ の化学ポテンシャルはその成分のモル数 N_* で

$$\mu_* = \mu_*^\ominus + RT \log \frac{PN_*}{N_{N_2} + N_{H_2} + N_{NH_3}} \quad (\text{Ex25.6})$$

と書ける。そこで、反応が ξ だけ進行したときの窒素の化学ポテンシャルは

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_2}^\ominus + RT \log \left[P \frac{N_{N_2} - \xi}{(N_{N_2} - \xi) + (N_{H_2} - 3\xi) + (N_{NH_3} + 2\xi)} \right] \quad (\text{Ex25.7})$$

$$= \mu_{N_2}^\ominus + RT \log \left[P \frac{N_{N_2} - \xi}{N_{N_2} + N_{H_2} + N_{NH_3} - 2\xi} \right] \quad (\text{Ex25.8})$$

となる。よって、 $\xi = 0$ で偏微分を求めると

$$\left(\frac{\partial \mu_{N_2}}{\partial \xi} \right)_{T, P} = RT \left[\frac{2}{N_{N_2} + N_{H_2} + N_{NH_3}} - \frac{1}{N_{N_2}} \right] = RT \frac{N_{N_2} - N_{H_2} - N_{NH_3}}{(N_{N_2} + N_{H_2} + N_{NH_3})N_{N_2}} \quad (\text{Ex25.9})$$

となる。ただちに明らかのように、この微係数は系の中の窒素の量によって符号を変える。

窒素が十分ないと、(Ex25.9) は負で、したがって、窒素を加えると、(25.56) によれば、反応は期待通り生成系の方にずれる。ところが、窒素が十分にあると (ありすぎると)、(Ex25.9) は正であり、ナイーブな Le Chatelier の原理の理解に反することが生じる。とは言え理由は簡単である: 窒素が他の反応化合物を希釈してしまうからだ。

Ex.26 演習: 電気化学概説

Ex.26.1 電気化学的な有機合成の具体例

これはそれについてのおいしい例が吉村洋介氏のホームページ <http://chem2022.starfree.jp/index.htm> にある。‘ルシャトリエの原理に例外あり!?’。このサイトは谷村吉隆氏に教えられた。以下の例は吉村氏によって議論されているが、Prigogine and Defay, *Thermodynamique Chimique* (1944) の第 17 章に議論されている (ただしスッキリしない)。

ただし、この Diels-Alder 反応の例では、電極をただの触媒とする電気化学的でない通常の合成反応も並行して生じるので、D の収率と消費された電気の間的一对一の関係は成立しない。

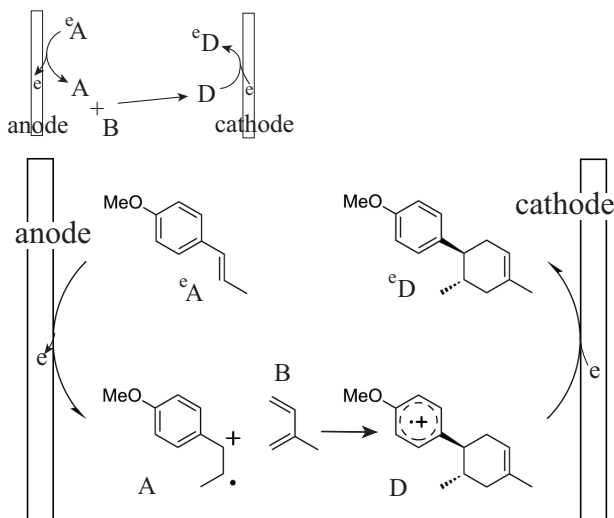


Figure Ex26.1: 電解合成 ${}^e\text{A} + \text{B} \longrightarrow {}^e\text{D}$ の例. Y. Imada, Y. Okada and K. Chiba, Investigating radical cation chain processes in the electrocatalytic Diels-Alder reaction, Beilstein J. Org. Chem., **14**, 642 (2018) の図 1 に基づく. A: *trans*-アネトール, B: イソプレン, そして D が Diels-Alder 付加物. 電位差 1 V が使われた.

Ex.26.2 Electrolysis of water, detail

Take an example: electrolysis of water. The old (wrong) explanation is that water is always slightly ionized as $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. H^+ moves to the cathode to get electrons and generates hydrogen gas: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$. OH^- moves to the anode to lose electrons to produce oxygen gas: $2 \text{OH}^- \longrightarrow (1/2) \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$.

However, in most electrochemical reactions reactants are *not* ions, but neutral molecules. In the present case under a sufficiently large voltage difference the main reactions are:

At the cathode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$,

At the anode: $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

Even in dilute solutions of sulfuric acid or sodium hydroxide these are dominant reactions.

Ex.26.3 希薄な電解質の化学ポテンシャル⁴⁰²

電解質 Y の化学式は次のように表現できるだろう:

$$\text{Y} = \text{A}\nu_a \text{B}\nu_b \cdots \text{X}\nu_x \cdots \quad (\text{Ex26.1})$$

ここで, A, B, ... は Y のイオン成分であり $\nu_a, \nu_b, \dots$ は Y の組成を表現する化学量論的係数である. イオン種 X は電荷 z_x を持つとする. Y は電気的に中性なので

$$\sum \nu_x z_x = 0. \quad (\text{Ex26.2})$$

イオン X の化学ポテンシャルを次のように書こう:

$$\mu_x = \mu_x^\ominus(T, P) + RT \log \gamma_x m_x. \quad (\text{Ex26.3})$$

ここでイオン成分 x について考えている溶液の中で, γ_x は活量係数 ($\rightarrow$ 25.10) であり, m_x はモル濃度 (mol/liter⁴⁰³) である. 基準状態 $^\ominus$ は

$$\mu_x^\ominus = \lim_{m_k \rightarrow 0} (\mu_k - RT \log m_k) \quad (\text{Ex26.4})$$

のように決める. 電解質 Y の化学ポテンシャルの一般式に従って

$$\mu_y = \sum_x \nu_x \mu_x = RT \sum_x \nu_x \log \gamma_x m_x + \mu_y^\ominus \quad (\text{Ex26.5})$$

である. ここで

$$\mu_y^\ominus = \sum_x \nu_x \mu_x^\ominus \quad (\text{Ex26.6})$$

⁴⁰² この項目は Kirkwood-Oppenheim p 189-から取った.

⁴⁰³ しかし, 質量濃度 mass concentration mol/kg もよく使われる. 希薄水溶液ではモル濃度とほとんど数値的に一致する.

とおいた。

Ex.26.4 塩の化学ポテンシャル
絶縁された容器 A と B に同一の溶液 α が入っている (図 Ex26.2)。

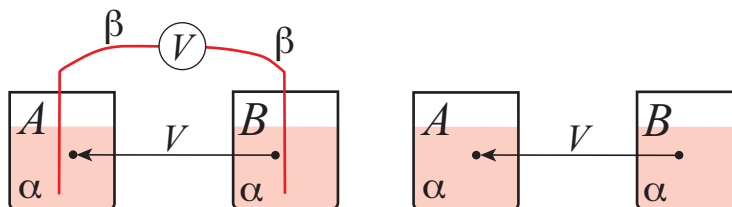


Figure Ex26.2: 絶縁された容器に入った同一の溶液

Fig. Ex26.2 絶縁された容器
絶縁された容器 A と B に同一の溶液 α が入っている。ここで電線 β が取り除かれるだけ (左から右), ならば (Ex26.8) は成立し続けるだろう。

それぞれに銀の電線 (相 β) が浸かっていて銀イオンをやり取りできるとすると, 平衡状態では,

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta A}, \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta B} \quad (\text{Ex26.7})$$

でなくてはならない。よって ($\rightarrow$ 26.11),

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta A} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\beta B} = F(\phi_A - \phi_B) \quad (\text{Ex26.8})$$

が得られる。

もしも銀イオンを含む相 α が硝酸イオンを含んで電気的に中性であるとする, と,

$$\mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha A} - \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha B} = -F(\phi_A - \phi_B) \quad (\text{Ex26.9})$$

も成り立つ。(Ex26.8) と (Ex26.9) を足し合わせると

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha A} + \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha A} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\alpha B} + \mu_{\text{NO}_3^-}^{\alpha B} \quad (\text{Ex26.10})$$

が得られる。そこで, 塩 (硝酸銀) の化学ポテンシャルを次のようなものとして議論できる:

$$\mu_{\text{AgNO}_3} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{NO}_3^-}. \quad (\text{Ex26.11})$$

これは, 当然ながら, 電位とは無関係である。上の例では, A, B で同一溶液なので硝酸銀の化学ポテンシャルは両相で一致する。

Ex.26.5 式量電位

標準還元電位の式は次のように書き直せる:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (\text{Ex26.12})$$

$$= E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \log \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}. \quad (\text{Ex26.13})$$

ここで, $c_{\text{O}}/c_{\text{R}}$ は濃度比であり

$$E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \log \frac{\gamma_{\text{O}}}{\gamma_{\text{R}}}. \quad (\text{Ex26.14})$$

$E^{\ominus'}$ は式量電位 *formal potential* と呼ばれる。

Ex.26.6 対数平均による表現
(Ex26.5) を次のように書き換える:

$$\mu_y = \mu_y^\ominus + RT \sum_x \nu_x \log \gamma_x m_x \quad (\text{Ex26.15})$$

$$= \mu_y^\ominus + RT \log \left[\prod_x (\gamma_x m_x)^{\nu_x} \right] \quad (\text{Ex26.16})$$

$$= \mu_y^\ominus + RT \nu_y \log \left[\prod_x (\gamma_x m_x)^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}. \quad (\text{Ex26.17})$$

ただし,

$$\nu_y = \sum_x \nu_x \quad (\text{Ex26.18})$$

とおいた。次のような対数平均を導入すると,

$$\gamma_\pm^y = \left[\prod_x \gamma_x^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}, \quad m_\pm^y = \left[\prod_x m_x^{\nu_x} \right]^{1/\nu_y}, \quad (\text{Ex26.19})$$

(Ex26.17) は

$$\mu_y = \mu_y^\ominus(T, P) + \nu_y RT \log(\gamma_\pm^y m_\pm^y) \quad (\text{Ex26.20})$$

となる。ただし, 物質 ‘1’ が溶媒 (水) を意味するとして

$$\mu_y^\ominus = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\mu_y - \nu_y RT \log m_\pm^y] \quad (\text{Ex26.21})$$

である。この極限は μ_y/ν_y が, $M'_y = M_y/\nu_y$ g (M'_y は Y のイオン当量グラムである) あたりの電解質 Y の部分自由エネルギーに一致するなら, 存在する。単一の電解質, あるいは共通イオンのない電解質の混合物については M/M' は一定である。

例: NaCl については

$$m_\pm^{\text{NaCl}} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+})^{1/2} = m_{\text{NaCl}}. \quad (\text{Ex26.22})$$

$M' = 29$, $M = 58$ なので, $\nu = 2$ ⁴⁰⁴.

Ex.26.7 対数平均は操作的な量ではない
それぞれの γ_x は直接測定できないので, (Ex26.19) に現れる $\gamma_\pm$ は操作的に定義された量ではない。(Ex26.20) は μ_y , $\mu_y^\ominus$ および計算可能な $m_\pm^y$ を使った $\gamma_\pm^y$ の定義を与える式とみなすべきである。(Ex26.19) に至る議論は使われている概念の理解のための議論である。

強電解質については, $\gamma_\pm$ は濃度にゆっくりしか依存せず, 希薄溶液では 1 に近づく。

Ex.26.8 pH は $\text{p}[\text{H}^+]$ ではない

pH は $\text{p}[\text{H}^+]$ ではないのだ。Christopher G. McCarty and Ed Vitz, pH Paradoxes: Demonstrating that it is not true that $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, Journal of Chemical Education **83**, 752 (2006) 参照。

Ex.26.9 希薄溶液近似

(Ex26.20) の希薄溶液極限で成り立つ近似はしばしば役にたつ:

$$\mu_y = \mu_i^\ominus(T, P) + \nu_y RT \log m_\pm^y. \quad (\text{Ex26.26})$$

⁴⁰⁴対数平均は塩の混合物についても定義できる。

例: $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$.

$$m_\pm^{\text{NaCl}} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+})^{1/2} = [(m_{\text{NaCl}} + 2m_{\text{BaCl}_2}) m_{\text{NaCl}}]^{1/2}, \quad (\text{Ex26.23})$$

$$m_\pm^{\text{BaCl}_2} = (m_{\text{Cl}^-}^2 m_{\text{Ba}^{2+}})^{1/3} = [(m_{\text{NaCl}} + 2m_{\text{BaCl}_2})^2 m_{\text{BaCl}_2}]^{1/3}. \quad (\text{Ex26.24})$$

この場合でも

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{BaCl}_2}} = C \neq 0 \quad (\text{Ex26.25})$$

が有限ならば, (Ex26.21) の極限は存在する。

基本的な定性的な理解のための法則はこの式から導かれる。

溶解度積の規則: 相 α は Y を含む溶液, 相 β は Y の純粋個体とする. この二つの層の間の平衡条件は

$$\mu_y^\alpha = \mu_y^\beta(T, P) \quad (\text{Ex26.27})$$

である. $\mu_y^\alpha = \mu_y$ とおくと,

$$\mu_y^\ominus(T, P) + RT \log m_\pm^y = \mu_y^\beta(T, P). \quad (\text{Ex26.28})$$

したがって,

$$m_\pm^y = (\prod m_x^{\nu_x})^{1/\nu_y} \quad (\text{Ex26.29})$$

から

$$\prod m_x^{\nu_x} = \exp \left[\frac{\mu_y^\beta(T, P) - \mu_y^\ominus(T, P)}{RT} \right] = K(T, P) \quad (\text{Ex26.30})$$

が得られる. これを溶解度積の規則 *solubility product rule* という. ??のおしまいの部分にあるように, $K(T, P)$ は平衡定数として理解できる.

この近似的結果が例えば食塩の希薄溶液によく合うことは, 食塩が Na^+ イオンと Cl^- イオンとに実際に解離しているという仮説を支持する強力な証拠である⁴⁰⁵.

Ex.26.10 弱電解質

もしも電解質がその成分イオンに完全に乖離しないとき $m_\pm = m$ は成り立たない. そこで, 強電解質についての式 (Ex26.20) は使えない; 次のように定義された解離定数 K が必要になる:

$$\gamma_\pm m_\pm = K(T, P)\gamma. \quad (\text{Ex26.31})$$

この式に非電解質の表現を使うと

$$\mu = \mu^\ominus(T, P) + RT \log(\gamma m) \quad (\text{Ex26.32})$$

なので, 次の極限

$$\lim_{m \rightarrow 0} [\mu - RT \log m] \quad (\text{Ex26.33})$$

は存在しない. つまり, γ は希薄極限で 1 ではない. 強電解質の定式化も非電解質の定式化もとも濃度の全域では使えないということだ.

そこで, 通常のやり方は, 解離を化学平衡として扱うことである. 反応進行度に相当するイオン化の程度 α (を導入して

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B - \quad (\text{Ex26.34})$$

で解離平衡を扱うこととなる.

Ex.26.11 共通溶媒の希薄溶液

溶液中のイオン i の化学ポテンシャルを次のように書こう.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \log m_i + RT \log \gamma_i + z_i F \phi. \quad (\text{Ex26.35})$$

ここで $\mu_i^\ominus$ は相の電気的な状態によらないとし, ϕ は相の電位 (Galvani 電位 $\rightarrow$ 26.12) である. そうすると, 相 A と B での差は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = \mu_i^{\ominus B} - \mu_i^{\ominus A} + RT \log(m_i^B/m_i^A) + RT \log(\gamma_i^B/\gamma_i^A) + z_i F(\phi^B - \phi^A). \quad (\text{Ex26.36})$$

いくつかの場合を考えよう:

(1) 二つの相が同じ化学組成を持っている場合

$$\mu_i^{\ominus A} = \mu_i^{\ominus B}, \quad m_i^A = m_i^B, \quad \gamma_i^A = \gamma_i^B. \quad (\text{Ex26.37})$$

だから, (Ex26.36) は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = z_i F(\phi^B - \phi^A) \quad (\text{Ex26.38})$$

になる. この場合, 左辺にはいつも意味があり, Galvani 電位差 $\phi^B - \phi^A$ が測定できる (Gibbs が指摘したように $\rightarrow$ 26.14).

(2) 反対の場合; 二つの相は異なっていると. この場合は $z_i F(\phi^B - \phi^A)$ と $\mu_i^{\ominus B} - \mu_i^{\ominus A}$ の和を分離する術はない.

(3) 同じ溶媒中の異なった組成の場合: この場合,

$$\mu_i^{\ominus A} = \mu_i^{\ominus B}, \quad (\text{Ex26.39})$$

であるから, (Ex26.36) は

$$\mu_i^B - \mu_i^A = RT \log(m_i^B/m_i^A) + RT \log(\gamma_i^B/\gamma_i^A) + z_i F(\phi^B - \phi^A) \quad (\text{Ex26.40})$$

になる. $\mu_i^B - \mu_i^A$ には意味があるから, $\phi^B - \phi^A$ が決められるか否かはわれわれの γ_i^B/γ_i^A についての知識に依存する. Debye-Hückel の極限法則が使えらるとするならば, $\Delta\phi$ を決めることができる. そうでないときは決め得ない.

⁴⁰⁵Debye-Hückel 理論は $m < 0.05$ について $\gamma_\pm \sim 1$ を保証する.

Ex.26.12 平衡電極電位と Nernst の公式

電極反応は電極相 M と溶液相 S の境界で生じるので、電極電位 *electrode potential* E は次のように定義される：

$$E = \phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}}. \quad (\text{Ex26.41})$$

ここに ϕ^{X} は相 X の (Galvani) 電位 (→26.12) である。図 26.3 を思い起こそう。相境界にできた電気二重層にかかっている電圧が電極電位である。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 *equilibrium electrode potential* と言われる。

次の還元反応 (cf 26.4) を考えよう：



ここで O はある化学種の酸化形態、R はその還元形態とする。O および R の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^{\ominus} + RT \log a_{\text{O}} + zF\phi^{\text{S}}, \quad (\text{Ex26.43})$$

$$\mu_{\text{R}} = \mu_{\text{R}}^{\ominus} + RT \log a_{\text{R}} + (z-n)F\phi^{\text{S}} \quad (\text{Ex26.44})$$

のように書かれる。電子についてはその化学ポテンシャルは (??) で与えられる。

平衡状態では

$$\mu_{\text{O}} + n\mu_e^{\text{M}} = \mu_{\text{R}}. \quad (\text{Ex26.45})$$

すべての具体的な表式をこれに代入すると

$$\mu_{\text{O}}^{\ominus} + RT \log a_{\text{O}} + zF\phi^{\text{S}} + n(\mu_e^{\text{M}} - F\phi^{\text{M}}) = \mu_{\text{R}}^{\ominus} + RT \log a_{\text{R}} + (z-n)F\phi^{\text{S}} \quad (\text{Ex26.46})$$

つまり、

$$nF(\phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}}) = \mu_{\text{O}}^{\ominus} + n\mu_e^{\text{M}} - \mu_{\text{R}}^{\ominus} + RT \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} = -\Delta G \quad (\text{Ex26.47})$$

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

$$E = \phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}} = -\frac{\mu_{\text{R}}^{\ominus} - \mu_{\text{O}}^{\ominus} - n\mu_e^{\text{M}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (\text{Ex26.48})$$

ここで

$$E^{\ominus} = -\frac{\mu_{\text{R}}^{\ominus} - \mu_{\text{O}}^{\ominus} - n\mu_e^{\text{M}}}{nF} = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{nF} \quad (\text{Ex26.49})$$

とくと、

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (\text{Ex26.50})$$

が得られる。ここで $E^{\ominus}$ は標準還元電位 *standard reduction potential* と呼ばれ、上の公式は Nernst の式 *Nernst's equation* と呼ばれる⁴⁰⁶。(26.17) の $-\Delta G$ が大きいほど反応は生成系に偏るから、還元電位 E が大きいほどイオンは還元されやすい (電子を捕獲しやすい) ということだ。

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

$$\frac{RT}{F} = \frac{k_B T}{e} = \frac{1.380649 \times 10^{-23} \times 298.15}{1.60217663 \times 10^{-19}} = 2.569258 \times 10^{-2} \text{ V} = 25.7 \text{ mV} \quad (\text{Ex26.51})$$

である。

⁴⁰⁶還元電位はしばしば酸化還元電位 *redox potential* と呼ばれるが、この電位は還元反応による Gibbs エネルギーの変化に対応するので、本書では「酸化還元電位」という紛らわしい言葉は絶対に使わない。

Ex.26.13 Galvani 電池の起電力の公式

Galvani 電位差は直接的に測定できるものではない (→[26.12](#)). M_1 と M_2 とが同じ金属 (電子電導体) でない限り (→[26.14](#)), [26.18](#) の電池 C の真の起電力は測定できない.

二つの金属が同じならば, Galvani 電位差を Volta 電位差として測定できる (→[26.12](#)). これを実現するために, 電池の両端に同じ金属 T でできた端子 α と η をつける.

$$C = T(\alpha) \mid M_1(\beta) \mid S_1(\gamma) \parallel S_2(\delta) \mid M_2(\varepsilon) \mid T(\eta).$$

ここでギリシア文字 $\alpha, \beta, \dots, \eta$ は異なった相を表す.

電池 C の起電力を段階を追って解析していこう. 簡単のために, [26.18](#) でしたように, すべての金属イオンは一価としよう. つまり, $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$ のように. 平衡にある金属相では次の等式が成り立つ:

$$\mu_{T^+}^\alpha + \mu_e^\alpha = \mu_T^\alpha = \mu_{T^+}^\eta + \mu_e^\eta, \quad (\text{Ex26.52})$$

$$\mu_{M_1^+}^\beta + \mu_e^\beta = \mu_{M_1}^\beta, \quad (\text{Ex26.53})$$

$$\mu_{M_2^+}^\varepsilon + \mu_e^\varepsilon = \mu_{M_2}^\varepsilon. \quad (\text{Ex26.54})$$

接触平衡の条件は

$$\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta, \quad (\text{Ex26.55})$$

$$\mu_{M_1^+}^\beta = \mu_{M_1^+}^\gamma, \quad (\text{Ex26.56})$$

$$\mu_{M_2^+}^\delta = \mu_{M_2^+}^\varepsilon, \quad (\text{Ex26.57})$$

$$\mu_e^\varepsilon = \mu_e^\eta \quad (\text{Ex26.58})$$

である. ([Ex26.55](#)) と ([Ex26.58](#)) から

$$\mu_e^\eta - \mu_e^\alpha = \mu_e^\varepsilon - \mu_e^\beta \quad (\text{Ex26.59})$$

が得られる. α と η とは同じ金属からなるので, Galvani 電位差は電子の化学ポテンシャルの差から

$$\mu_e^\eta - \mu_e^\alpha = -F(\phi^\eta - \phi^\alpha) \quad (\text{Ex26.60})$$

のようにもとめる. ここで $\phi^\eta - \phi^\alpha$ が電池の起電力を表している ([26.20](#) を思いだそう). この式は, 付け足した端子の材質 T と無関係であることに注意. よって, これは金属 M_1, M_2 および 二つのイオン電導相 (溶液相) で決まる.

([Ex26.59](#)) の右辺は, ([Ex26.53](#)) と ([Ex26.54](#)) によれば

$$\begin{aligned} \mu_e^\varepsilon - \mu_e^\beta &= (\mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_2^+}^\varepsilon) - (\mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_1^+}^\beta) = \mu_{M_1^+}^\beta + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\varepsilon \\ &= \mu_{M_1^+}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\delta \end{aligned} \quad (\text{Ex26.61})$$

$$= \mu_{M_1^+}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\delta \quad (\text{Ex26.62})$$

であって, ([26.34](#)) から期待される通りである. そこで, この電池の起電力は

$$-F(\phi^\eta - \phi^\alpha) = \mu_{M_1^+}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_2^+}^\delta \quad (\text{Ex26.63})$$

となる. 対イオン counter ion, 例えば Cl^- があるとすると, 塩の化学ポテンシャル (→??) を使って

$$\mu_{M_2^+}^\delta = \mu_{M_2\text{Cl}}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\delta, \quad (\text{Ex26.64})$$

$$\mu_{M_1^+}^\gamma = \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma \quad (\text{Ex26.65})$$

などと書けるから, ([Ex26.63](#)) は

$$-F(\phi^\eta - \phi^\alpha) = \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma + \mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_1}^\beta - (\mu_{M_2\text{Cl}}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\delta), \quad (\text{Ex26.66})$$

$$= - \left[\mu_{M_1}^\beta - \mu_{M_1\text{Cl}}^\gamma \right] - \left[\mu_{\text{Cl}^-}^\delta - \mu_{\text{Cl}^-}^\gamma \right] + \left[\mu_{M_2}^\varepsilon - \mu_{M_2\text{Cl}}^\delta \right] \quad (\text{Ex26.67})$$

のように書ける. しかし, このような M_1, M_2 電極および液間接合への分解は一義的でない. 全体の和を保ったまま. [] のあいだでいろいろと融通しあえるからだ. 演 [Ex.26.19](#) 参照.

Ex.26.14 電池には液液界面があるものもないものもある
われわれの記法では、電池 C は次の表現を持つ。

$$C = E_1 \text{ I } E_2 = M_1 | S_1 \text{ I } S_2 | M_2.$$

ここで **I** 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 (→??) と一つと同じイオン電導体で繋がれる場合 (→??) である。つまり、**I** が || の場合と | の場合である。

Ex.26.15 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:

$$Pt(\alpha) | A, B, \dots | Z, Y, \dots | Pt(\beta) \quad (\text{Ex26.68})$$

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 (→**26.19**)。よって、(**26.18**) から

$$E = -\Delta G / nF \quad (\text{Ex26.70})$$

は

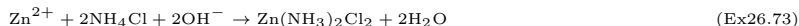
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \log \frac{Z^{a_z} Y^{a_y} \dots}{A^{a_a} B^{a_b} \dots} \quad (\text{Ex26.71})$$

のように与えられる。

マンガン乾電池 manganese dry battery は液液界面のない Galvani 電池の例である:

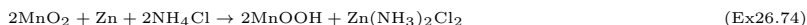


電池のマイナス極になるアノードでは酸化反応 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ が生じ、プラス極になるカソードでは $2MnO_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow 2MnOOH + 2OH^-$ が生じる。この例では電解質溶液では



が生じる。この反応は非可逆なので⁴⁰⁷電池が消耗したあと充電はできない。

全体として、生じる反応は



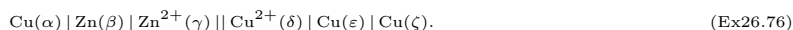
であり、カソードでの反応の核心は $Mn^{4+} + e \rightarrow Mn^{3+}$ である。

溶液がアルカリ性ならばカソードでは $Mn^{4+} + 2e \rightarrow Mn^{2+}$ が生じる。これを利用する電池はアルカリ乾電池 alkaline dry battery と呼ばれている:



Ex.26.16 液液界面のある電池

多くの実用的な電池には二つの異なった溶液の間に液液界面 (液絡 liquid junction) がある。Daniell 電池 *Daniell cell*(→**26.21**) 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 (→**26.19**, 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 $E^\ominus = -0.7628$ V, また、銅のは $E^\ominus = 0.337$ V であるから, Daniell 電池の標準起電力は $0.337 + 0.7628 = 1.0998$ V (銅イオンが還元され亜鉛は酸化される)。

⁴⁰⁷先に **26.3** の脚注に書いたように、純粋に実用レベルの話で熱力学的に不可逆の反応だというわけではない。

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:

$$\Delta G = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma + \mu_{\text{Cu}}^\zeta - \mu_{\text{Zn}}^\beta - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (\text{Ex26.80})$$

$$= \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus + \mu_{\text{Cu}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}}^\ominus - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + 2F\phi^\gamma + RT \log a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma - 2F\phi^\delta + RT \log a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta \quad (\text{Ex26.81})$$

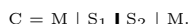
だから

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^\gamma}{a_{\text{Cu}^{2+}}^\delta} + (\phi^\delta - \phi^\gamma) \quad (\text{Ex26.82})$$

となる. この最後の項は液間電位差 *liquid junction potential difference* と呼ばれる. これを理論的に求めるのは通常大変難しい; 実験的には, この電位差は支持電解質を使う方法 *indifferent (or support) electrolyte method* (→??) や塩橋 *salt bridge* によって (ほぼ) 除去される.

Ex.26.17 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いる濃度が異なれば, 次のような電池の起電力はゼロではない:



ここで S_1 と S_2 は異なった濃度の (活動度の) M のイオンを含むとする.
濃度の異なる半電池の間 $\parallel$ をどう繋ぐかには大きく分けて二通りある.

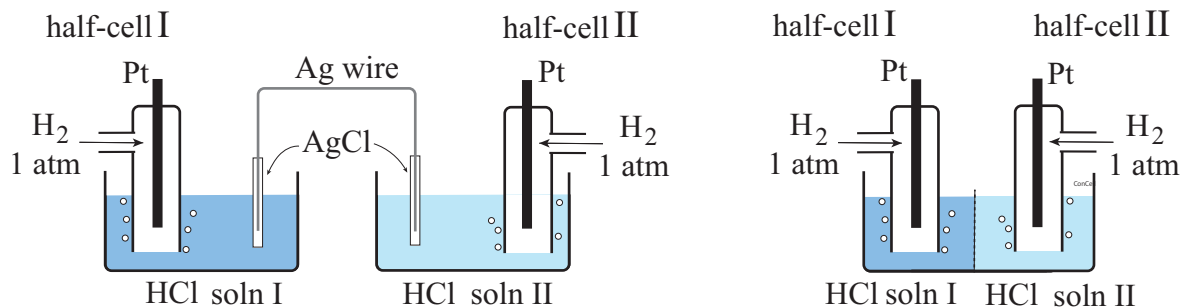


Figure Ex26.3: 濃淡電池濃淡電池の二大別

Fig. Ex26.3 濃淡電池の二大別

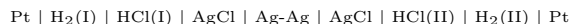
左: 液間接続のない濃淡電池

右: 膜 (縦の点線) を介して液液接続のある濃淡電池

まず, 図 Ex26.3 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 Ex26.3 右にあるように膜を挟んで液層を接する方法である. この場合は膜の両側で電位が異なるので, この膜電位 *membrane potential* と呼ばれる電位差を保つために膜の周りには電気二重層ができる.

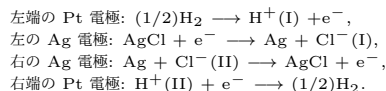
Ex.26.18 液液界面のない濃淡電池

この場合は図 Ex26.3 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

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\text{HCl}(\text{II})}}{a_{\text{HCl}(\text{I})}}. \quad (\text{Ex26.83})$$

HCl のイオン活量の対数平均 $a_{\pm}$ (→Ex.26.6) を使うと

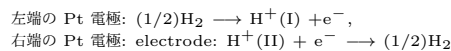
$$E = \frac{2RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} \quad (\text{Ex26.84})$$

となる。

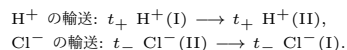
Ex.26.19 液液界面のある濃淡電池
これは図 Ex26.3 の右にある。この電池は



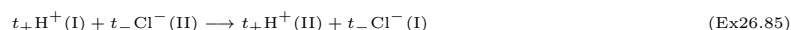
と表現できる。正方向への電極反応は:



である。膜を横切るイオン輸送反応は次のように書くことができる:



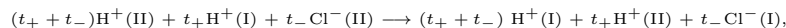
ここで, t_+ はカチオンの輸率 *transport number*, そして t_- はアニオンの輸率である。イオン i の輸率 t_i は電解質の中でイオン i によって運ばれる電流の分率のことである。したがって, $t_+ + t_- = 1$ 。そこで全体としての輸送反応は



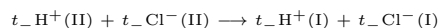
と書かれる。以上を集めて, 全体としての正方向の反応は



である。 $t_+ + t_- = 1$ を使って書き直すと



つまり,



あるいは

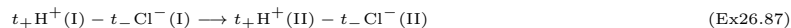


が得られる。こうして, この電池の起電力は

$$E = \frac{2t_- RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} \quad (\text{Ex26.86})$$

となる。

Ex.26.20 膜電位
(Ex26.85) によれば,



であるから, この反応による起電力は

$$E = \frac{2t_- RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})} - \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}(\text{II})}{a_{\text{H}^+}(\text{I})} \quad (\text{Ex26.88})$$

となる。 $a_{\text{H}^+} = a_{\pm}$ とおいていいならば, 上の式は次のように近似できるだろう:

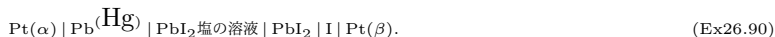
$$E = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \log \frac{a_{\pm}(\text{II})}{a_{\pm}(\text{I})}. \quad (\text{Ex26.89})$$

このように膜電位は輸率に依存する。

もしも膜を持った系に大量の塩 MX を加えると, 膜を横切る電荷の均衡は MX に由来するイオンの交換によって維持されるだろう。その結果, 膜電位は支持電解質 *support electrolyte* と呼ばれる MX によって決まる。そこで, (Ex26.89) から見て取れるように, カチオンとアニオンが (KCl のように) ほぼ等しい輸率を持つならば, 支持電解質によって膜電位差を除くことができる。

Ex.26.21 電気化学を使ったエントロピー変化の決定の例⁴⁰⁸

次の電池を考えよう:



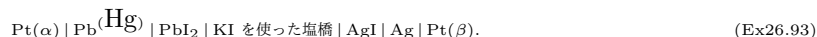
ここで、上付きの (Hg) はアマルガムを意味し I は固体である。反応は



25 °C でのこの電池についての実測値は

$$E_1 = 893.62 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_1}{\partial T} = -0.042 \pm 0.005 \text{ mV K}^{-1}. \quad (\text{Ex26.92})$$

次の電池については



その反応は



この電池についての 25 °C での実測値は

$$E_2 = 207.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E_2}{\partial T} = -0.0188 \pm 0.002 \text{ mV K}^{-1}. \quad (\text{Ex26.95})$$

(Ex26.94) を (Ex26.91) 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

$$E = E_1 - E_2 = 685.8 \pm 0.2 \text{ mV}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E_1}{\partial T} - \frac{\partial E_2}{\partial T} = 0.146 \pm 0.004 \text{ mV K}^{-1}. \quad (\text{Ex26.97})$$

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: $\Delta S = -\partial\Delta G/\partial T = F\partial E/\partial T = 14.06 \pm 0.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

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 (→24.3) と矛盾しない。

Ex.26.22 生化学に基づく電池の例

電池は金属イオンだけでなく、生理学的に重要な化合物を使っても組み立てることができる。ここでは TCA サイクルを利用した例を挙げておこう (図 Ex26.4).

Fig. Ex26.4 Schematic of the complete biofuel cell. Ethanol is oxidized serving as the fuel source at the anode (dark red lettering represents dehydrogenase enzymes, whereas the light red/pink lettering represents other non-energy producing enzymes). Oxygen is reduced to water at the 20% Pt on carbon GDE (= ELAT gas diffusion electrode) cathode. Potentiostat is used to measure open circuit potential and linear sweep polarization curves.⁴⁰⁹

⁴⁰⁸E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (Fifth revised edition, 1967 North-Holland Publ. Co.) Section 8.13 による。

⁴⁰⁹Daria Sokic-Lazic, & Shelley D. Minter, Citric acid cycle biomimic on a carbon electrode, *Bios Bioe* 24 839 (2008). The citric acid cycle uses acetyl-CoA as the substrate and undergoes eight enzymatic reactions out of which four are electron producing dehydrogenases. The electron producing enzymes of the citric acid cycle are NAD-dependent dehydrogenases except for succinate dehydrogenase (SDH), which is a FAD-dependent dehydrogenase. The redox couples NAD^+/NADH and FAD/FADH_2 are two electron electrochemical processes and their regeneration can be catalyzed by poly(methylene green).

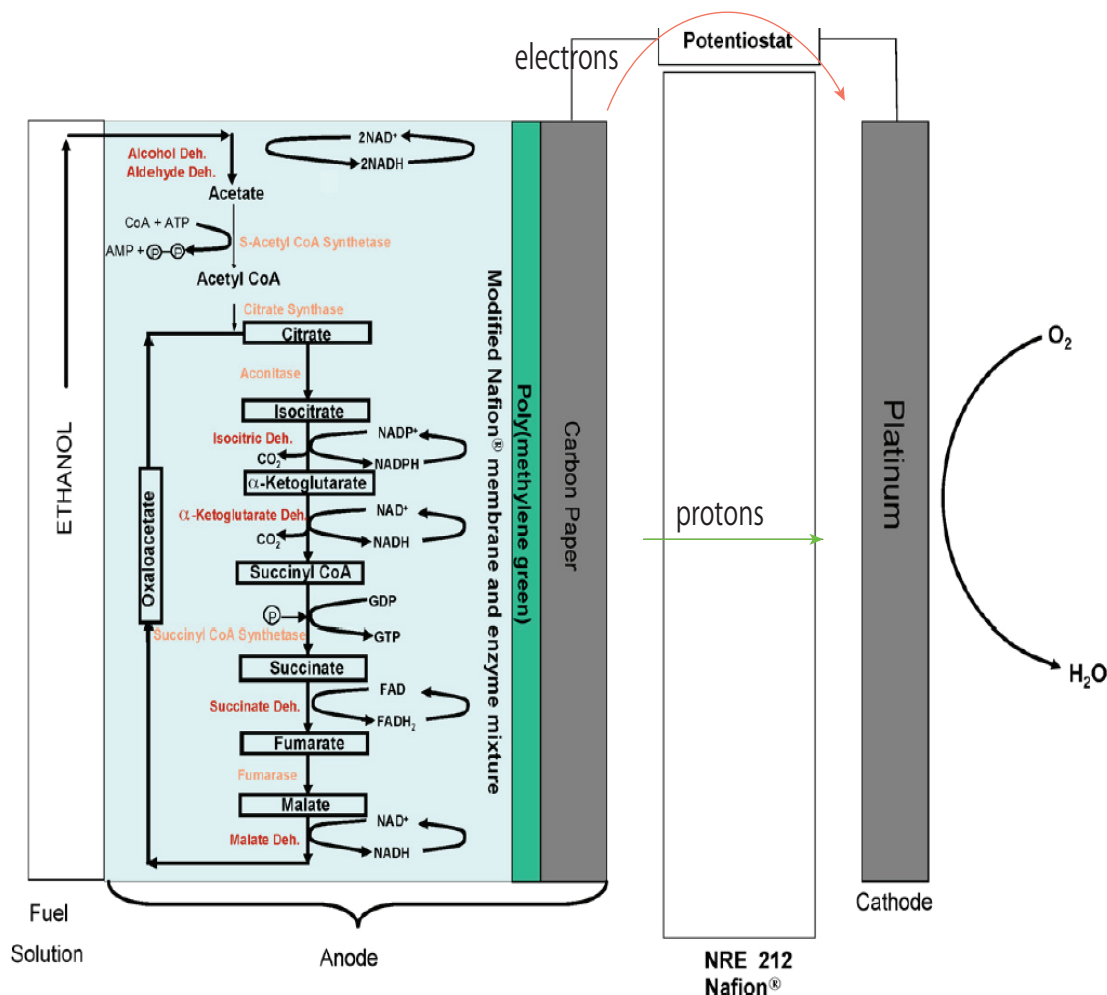


Figure Ex26.4: エタノールを燃料にする生物物理的な燃料電池 [Fig. 1 of Sokic-Lazic, & Minteer, Bios Bioe 24 839 (2008)]

All the enzymes employed for this biomimic were immobilized in a quaternary ammonium bromide salt modified Nafion membrane layer. Dehydrogenase enzymes along with non-electron producing enzymes and cofactors were immobilized in cascades for the cycle to progress.

Since dehydrogenase enzymes are NAD^+ -dependent, a polymer-based electrocatalyst (poly(methylene green)) was used to regenerate NAD^+ and to shuttle electrons from NADH to the electrode.

The starting point for this biomimic was ethanol. ADH, AldDH, and S-acetyl-CoA synthetase were incorporated along with all the enzymes and cofactors of the citric acid cycle. The entire ethanol metabolic path can be seen in Fig. Ex26.4.

Nafion: the brand name used by DuPont for a series of fluorinated sulfonic acid copolymers, the first synthetic ionic polymer. It is resistant to chemical breakdown, making it useful for membranes in proton exchange membrane fuel cells. [Energy Library]

