熱力学 まとめ（熱力学講義ノート）

戸田 昭彦（広島大学 総合科学部，大学院先進理工系科学研究科）

熱力学は温度が関与する巨視的な現象を対象とする。巨視的な現象とは，膨大な数（例えば1モル）の分子・原子や，電磁波・光などの輻射の集団が起こす現象である。

熱力学の法則により，自然界における変化の向き，最終的な安定状態が決まる。物質の状態変化や化学反応，電磁波の輻射が関与しうる全ての現象・分野の基礎となることで，巨視的な系である地球環境あるいは宇宙も適用対象となり，高い普遍性を有する。

熱力学の法則は，分子・原子や輻射の集団の統計的振る舞いによって巨視的な現象が引き起こされることを前提とはしていない。「温かさの異なる2物体を接触させると，必ず一方向に変化が生じ，最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る」という，私たちの普段の経験に基づく。さらには，全体としてはどのようにしても元に戻すことができない不可逆過程が存在することを認める。その上で，実験により確認された熱の仕事等量や内部エネルギーを加えたエネルギー保存則の下，論理的に整理することで，熱力学の諸法則が得られる。巨視的現象が必ず従うべき，これら諸法則から成る学問体系が応用にも活かされている。

そのような立場から，上記日常経験に基づく最小限の前提による伝統的な手法に沿った解説を詳細に進める。

第1章　熱平衡と温度

熱平衡，熱力学第0法則，力学平衡，温度，理想気体，ボイル＝シャルルの法則，絶対温度，状態量，状態方程式，圧縮率，体膨張率，熱圧力係数

第2章　熱力学第1法則と第2法則

仕事，伝熱，熱の仕事当量，内部エネルギー，熱力学第1法則，熱力学第2法則，クラウジウスの原理，熱機関，サイクル，熱源，トムソンの原理，永久機関の不可能性，可逆・不可逆過程

第3章　可逆過程1（具体的な可逆操作，理想気体の可逆熱機関）

可逆過程とは，昇降温時の熱容量，断熱変化，理想気体の性質，可逆熱機関としての理想気体のスターリングサイクルとカルノーサイクル

第4章　可逆過程2（一般の過程，エントロピーの導入）

カルノーの定理1，熱力学温度，クラウジウスの定理1，エントロピーの定義，理想気体のエントロピー

第5章　不可逆過程（エントロピー増大の原理）

カルノーの定理2，クラウジウスの定理2，エントロピー増大の原理，理想気体の断熱自由膨張

第6章　熱力学第3法則

熱力学第3法則，絶対零度の到達不可能性

第7章　可能な変化と熱力学関数

最大仕事の原理，エンタルピー，ヘルムホルツ自由エネルギー，ギブズ自由エネルギー，ギブズ＝ヘルムホルツの式，マクスウェルの関係式，熱力学的状態方程式

第8章　熱力学的平衡条件と熱力学不等式

熱力学的平衡条件，熱力学不等式，熱容量，圧縮率

第9章　粒子数が変化する系

化学ポテンシャル，ギブズ＝デュエムの関係式，部分系間の熱力学的平衡条件

第10章　相平衡

1次相転移，連続転移，相図，多相共存，クラペイロン＝クラウジウスの式，ル・シャトリエの法則（平衡移動の法則），ギブズの相律

第11章　化学平衡

理想気体の混合のエントロピー，化学平衡の法則（質量作用の法則），反応熱，ル・シャトリエの法則

（参考書）朝永 振一郎「物理学とは何だろうか」上 岩波新書
三宅 哲「熱力学」裳華房
Enrico Fermi "Thermodynamics", Dover Publications,「熱力学」三省堂

第1章 熱平衡と温度

熱力学では，安定な平衡下で定まる状態量について，状態変化前後の関係を対象とする。本章では，その基礎となる熱平衡，温度，状態量，状態方程式を導入する。また，熱力学第0法則を示す。

本資料全体で前提とする日常経験：「温かさの異なる2物体を熱接触させると，必ず一方向に変化が生じ，最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る。」

熱平衡

温度が関与する巨視的な現象を対象とする熱力学で基本となるのが，「熱平衡状態」と呼ばれる安定状態である。熱力学的な平衡（熱平衡に加えて力学平衡，化学平衡・相平衡）の一つである。

熱平衡状態とは，

熱接触している2つの物体間に温冷に関する巨視的変化が起こらなくなった状態。

熱接触とは，

温冷に関する巨視的変化を引き起こす**伝熱**（加熱や冷却）が可能となる接触。

熱力学第0法則：2物体間の熱平衡について，以下のような**論理的推移律**の成立を前提とする。

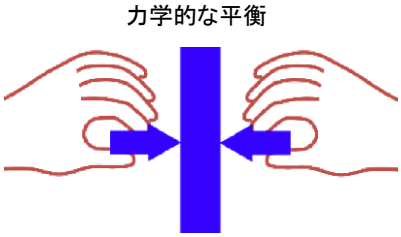
「熱接触している2つの物体AとCが熱平衡にあり，同じくBとCが熱平衡にあるとき，AとBも熱平衡にある。」（参考0）

温度：物体の温かさ，冷たさの指標

温かさ，冷たさとは，皮膚および粘膜での伝熱に対する我々の直接的な感覚（**温覚**，**冷覚**）である。膨大な数の分子・原子の向きと大きさがでたらめな**熱運動**による**熱エネルギー**の指標でもある。

熱接触して平衡にある物体同士でつり合い，等しい値となる物理量として定義される。

力学的な平衡（力学平衡）は力（圧力）という物理量の釣合いとして表される。同様に考えると，熱接触している2物体が熱平衡にあるとき，釣合いを表す何らかの物理量を共有しているであろう。熱力学第0法則では，物体Cが温度計の役割を果たし，熱的な釣合いを表す物理量として温度が定義される（参考0）。　（参考）動画，赤外線映像



$F_{左} = F_{右}$

$T_{左} = T_{右}$

温度の高低：熱接触により生じる一方向の変化で，冷えていく側が高温，温かくなる側が低温，と定める。（初期の摂氏℃では逆向きに定義されていた！）

温度の単位：

セルシウス温度，摂氏（t/℃）：1気圧下での氷の融点を0 ℃，水の沸点を100 ℃とし，その間を等分する温度目盛りである。特定の2つの状態で起こる水の相変化を用いており，根拠のある決め方である。

備考1）他の温度単位として，**華氏**（℉）　$t_F/℉ = (9/5)\, t/℃ + 32$　（例）32 ℉ = 0 ℃, 100 ℉ ≅ 37.8 ℃

温度目盛の刻み方：0 ℃と100 ℃の間を等分に刻む方法

経験的（便宜的）温度目盛：液体や気体の熱膨張・収縮に伴う変化を等分に刻む。

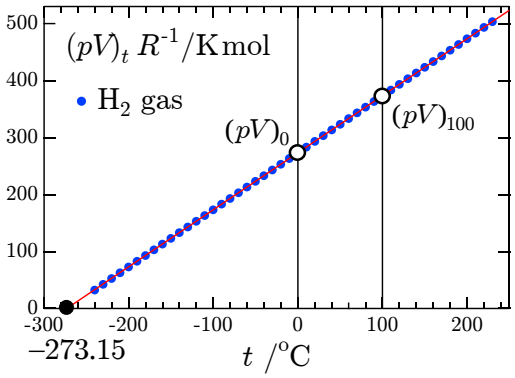
理想気体の温度目盛（ボイルの法則）：積pVが温度tの指標（関数）となる。$(pV)_t$

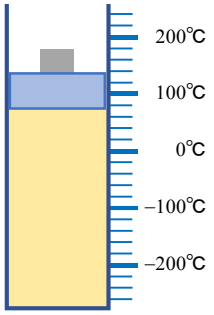
気体分子の熱運動の激しさが温度一定である限り変化しないとき，

体積↘ ⇒ 壁への気体分子の衝突回数↗ ⇒ 圧力（圧縮に対する反発力）↗

圧力pが体積Vに反比例する：$p \propto 1/V$　　（例）自転車の空気入れ

$$\frac{t/℃}{100/℃} = \frac{(pV)_t - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \xrightarrow[\text{実測で}]{} (pV)_t = (pV)_0 \frac{t + 273.15}{273.15} \rightarrow \frac{(pV)_t}{t + 273.15} = \frac{(pV)_0}{273.15}$$





上式に基づき等分に温度を刻んでいるので，図は当然直線関係になる。外挿すると，ある特定の温度で $(pV)_t = 0$ となる。この温度−273.15 ℃が理想気体の状態に関する下限温度となる。

絶対温度（K ケルビン）：$T/\mathrm{K} = t/℃ + 273.15$

熱力学温度ともいう（P.18）。

2019年5月20日以前の定義：**水の三重点**＝（0.01 ℃，611.73 Pa）の温度を273.16 Kとしていた。

現在の定義：**ボルツマン定数**の値を$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$と定め，測定で得られた$k_\mathrm{B}T/\mathrm{J}$の値から温度$T/\mathrm{K}$を決める（参考1G）。

なお，**アボガドロ定数**も $N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$と定められている。

ボイル＝シャルルの法則：$\dfrac{(pV)_T}{T\ /\mathrm{K}} = \dfrac{(pV)_{273.15}}{273.15} = nR$　（参考4）

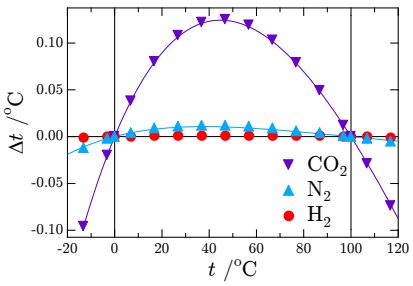
$pV = nRT\ (= nN_\mathrm{A}k_\mathrm{B}T)$　ただし，気体の**物質量** n，**気体定数** $R = N_\mathrm{A}k_\mathrm{B} \cong 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

この法則に厳密に従う気体を**理想気体**と呼ぶ。

気体の種類によらず，希薄な低密度の極限で成り立つ。

ボイル＝シャルルの法則に従い，$k_\mathrm{B}T$に直接比例する理想気体の温度目盛$(pV)_T$によって，温度を絶対測定することができる。このような温度計を**1次温度計**と呼ぶ（参考1G）。実際の気体温度計では，ヘリウム He や水素 H_2 などを用い，理想気体からのズレの補正を行い，絶対温度を決定する（参考1）。

備考2）気体ごとの温度目盛りの刻み幅の違いについて，H_2, N_2, CO_2 気体温度目盛りの理想気体温度目盛りからのズレを右図に示す（1気圧下）。氷の融点と水の沸点を共通の温度基準としており，0 ℃と100 ℃では差は生じない。



状態量(状態変数)

熱力学的な平衡状態で，ある一つの決まった値をもつ物理量のことを「状態量」あるいは「状態変数」と呼ぶ。例えば，圧力 p，体積 V，温度 T，物質量 n（粒子数N），比容 $v(=V/n)$，密度 $\rho(=1/v)$，濃度 x などは状態量(状態変数)である。

熱力学では，平衡下で定まる状態量について，状態変化前後の関係を対象とする。

状態変数のさらなる分類として以下のように区別する。

示量変数：系の分量に比例する。例 $V, n\ (N)$ など

示強変数：系の分量によらない。例 p, T, v, x など

・ $V, n\ (N)$ などの示量変数は系の分量を規定する量であり，平衡下で一定の値をとる。

・ p, T などの示強変数は平衡を表す指標であり，原則，系全体(対象となる全体)で均一となる。ただし，外場下における例外もある(重力場下の圧力勾配 9章備考2の4)。

・平衡を表すp, T などの指標が系全体で均一であれば，系を構成する各部分系(各物体)の平衡状態も一様となる。そこで例えば，単体(1成分系)における1モル当たりの平衡状態を表す比容v，密度ρや2成分系における濃度xなどの示強変数も各部分系で均一となる。

状態変数の組(x, y)で状態が特定されているとき，状態量$f(x, y)$としては，下図のように経度と緯度をx-y軸，高度をf軸とする，洞窟や崖のない，なだらかな地形図を思い浮かべればよい。

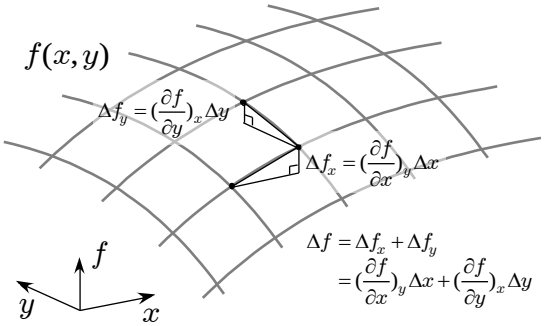
状態量 $f(x, y)$の満たすべき性質として，

$\Delta f_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \mathrm{d}f = f_{\mathrm{B}} - f_{\mathrm{A}}$　　経路に依らない。

$\mathrm{d}f = (\frac{\partial f}{\partial x})_y \mathrm{d}x + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \mathrm{d}y$　　全微分可能。

$(\frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial f}{\partial x})_y)_x = (\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial f}{\partial y})_x)_y$　　順序に依らず結果は同じ

参考2, P.34 マクスウェルの関係式 参照



ただし，$(\frac{\partial f}{\partial x})_y = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$

備考3）偏微分可能な関数$f(x, y)$の曲線$y(x)$に沿った無限小変化については，微分公式に従えば，微分係数が$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = (\frac{\partial f}{\partial x})_y + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$と表される。これを $\mathrm{d}f = (\frac{\partial f}{\partial x})_y \mathrm{d}x + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \mathrm{d}y$ として全微分とする。

この曲線に沿った区間$(x_0, y_0) \to (x, y)$における変化量Δfは以下のように表され，全微分の積分$\int \mathrm{d}f$となる。

$$\Delta f = f(x, y) - f(x_0, y_0) = \int_{x_0}^{x} \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x = \int_{x_0}^{x} [(\frac{\partial f}{\partial x})_y + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}] \mathrm{d}x = \int [(\frac{\partial f}{\partial x})_y \mathrm{d}x + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \mathrm{d}y] = \int \mathrm{d}f$$

ここで $f(x, y) - f(x_0, y_0)$ は曲面$f(x, y)$上での変化量なので，$y(x)$の変化経路には依らない。

そこで例えば，$(x_0, y_0) \to (x, y_0) \to (x, y)$の経路を辿れば，$f(x, y)$は以下のように表される。

$$f(x, y) - f(x_0, y_0) = \int_{x_0}^{x} (\frac{\partial f}{\partial x})_y (\eta, y_0) \mathrm{d}\eta + \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi$$

一般に，偏微分可能な関数$f(x, y)$の偏微分順序は交換可能であるが(補1例題)，

$(\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial f}{\partial y})_x)_y = (\frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial f}{\partial x})_y)_x$ の関係があれば，上式から以下のように，偏導関数の関係が正しく確認できる。

・$(\frac{\partial f}{\partial x})_y = (\frac{\partial}{\partial x} \int_{x_0}^{x} (\frac{\partial f}{\partial x})_y (\eta, y_0) \mathrm{d}\eta)_y + (\frac{\partial}{\partial x} \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi)_y = \cancel{(\frac{\partial f}{\partial x})_y (x, y_0)} + (\frac{\partial}{\partial x} \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi)_y$

$(\frac{\partial}{\partial x} \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi)_y = \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial f}{\partial y})_x)_\xi (x, \xi) \mathrm{d}\xi = \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial}{\partial \xi}(\frac{\partial f}{\partial x})_y)_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi = (\frac{\partial f}{\partial x})_y (x, y) - \cancel{(\frac{\partial f}{\partial x})_y (x, y_0)}$

・$(\frac{\partial f}{\partial y})_x = (\frac{\partial}{\partial y} \int_{y_0}^{y} (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, \xi) \mathrm{d}\xi)_x = (\frac{\partial f}{\partial y})_x (x, y)$

状態方程式

平衡状態における温度を含む状態量間の関係式。
一般には，$f(p,V,T,n)=0$ や $T=T(p,V,n)$ のような形式。

例1）理想気体の状態方程式： $pV=nRT$

例2）ファン・デル・ワールスの状態方程式： $[p+a(\frac{n}{V})^2](V-bn)=nRT$ ただし，$a,b>0$

（参考6），他の例は（参考3），（参考4），（参考5）を参照

これらの状態方程式に従う流体（気体，液体）では，物質量 n が一定のとき，2つの状態変数によって，その状態が特定される。
例えば，pと Vを決めると状態方程式から Tが自動的に決まる。

状態方程式を用いると，物質の性質を表す係数の計算ができるようになる。

例）等温圧縮率 $\kappa_T=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ ，体膨張率 $\alpha=\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ ，熱圧力係数 $\beta=(\frac{\partial p}{\partial T})_V$

・κ_Tは常に正。平衡状態にある物体を加圧すると必ず収縮する（P.40）。
　加圧され膨張する物体は安定に存在できない（力の釣り合う平衡状態に達することがない）。
・αは通常正。昇温すると熱膨張する。ただし例えば，大気圧下で0~4 ℃の水では負となる。
・$\beta=\alpha/\kappa_T$の関係がある（P.35）。

理想気体では以下となる： $\kappa_T=\frac{1}{p}$, $\alpha=\frac{1}{T}$, $\beta=\frac{p}{T}$

第1章補足へ

・関数の全微分の計算例題
・ファン・デル・ワールスの状態方程式の性質
・熱エネルギーと運動エネルギーの関係
・1次温度計の測定原理

第2章 熱力学第1法則と第2法則

エネルギー保存則としての「第1法則」と，巨視的変化の不可逆性に関する基準を与える「第2法則」の一般形を示す。

仕事 W

巨視的に向きと大きさが制御された操作によるエネルギー移動を指す。

仕事（エネルギー）の単位：ジュール J

伝熱 Q

熱平衡が崩れて温度差が生じたとき，伝熱（**加熱**，**冷却**）が生じることで，双方の温度が変化する。

伝熱の3形態： 伝導，放射（輻射），対流

熱量の測定・単位

熱量は加熱による物体の温度上昇の度合いによって測られる。⇒ 熱容量の項 参照

カロリー（cal）：大気圧下で水1 gの温度を1℃上げるときの加熱量を基準とする単位。

（cal の定義は複数ある。例えばcal_{15}は，14.5 − 15.5℃の変化に要する加熱量）

備考1）「熱」には様々な意味（英語でも，Heat, Thermal）があるので **Heat** を意味する「伝熱」と表記する。

備考2）温度差下の伝熱では双方が加熱あるいは冷却される。摩擦仕事では発熱のみが生じる。

熱の仕事当量

仕事と伝熱は，互いに変換可能である。

例） 仕事⇒発熱：仕事による**摩擦熱**の発生（による温度上昇）（ランフォード）（参考動画）

加熱⇒仕事：加熱時の気体の膨張による仕事（マイヤー）（参考動画）

仕事⇔伝熱：気体の圧縮・膨張時の仕事と**発熱**・**吸熱**，その他の精密測定（ジュール）

伝熱量（Q/cal）は，$W = QJ$として係数 $J = 4.1855\ \mathrm{J\ cal}_{15}^{-1}$により仕事量（$W$/J）に換算される。

以下では，仕事量（W/J）と同じく，単位をジュール J にして伝熱量（Q/J）を表記する。

加熱により温度上昇せず仕事のみを行う場合もある。（参考動画）等温下の除荷に伴う仕事

温度変化を伴う伝熱を**顕熱**，伴わない伝熱を**潜熱**とよぶ（7章末補6 参照）。除荷・載荷による仕事が等温下で行われたときに生じる加熱・排熱が潜熱である（2相共存時の相転移も含む）。

以上より，伝熱（加熱，冷却）によってもエネルギーが移動する。

改めて伝熱とは

温覚，冷覚が生じたときのエネルギー移動を原意とする。

熱伝導や**熱輻射**では，直接的なエネルギー移動が微視的な分子・原子レベルで生じる。そこで伝熱により分子・原子の熱運動が増減し，熱平衡で熱運動の指標となる温度が等しくなる。

熱対流でも，熱接触面における最終的な伝熱は熱伝導や熱輻射による。

内部エネルギー U

単位：ジュール J

物体を構成している膨大な数の分子・原子のもつエネルギーの総和として，物体内に蓄えられているエネルギーである。

温度Tにより表される熱エネルギー（**Thermal energy**）に加えて，膨張・圧縮時の分子・原子間**相互作用エネルギー**変化の寄与などがある。（3章末補7）

熱力学第1法則：$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

（内部エネルギーの増加量）＝（外部からの加熱量）＋（外部からの仕事量） を意味する。

第1法則の表式は，内部エネルギーUが状態量（示量変数）となることを前提とし，状態変化の際の増減ΔUは，途中の経路に依らず，変化前後の状態 U_1, U_2 のみで決められる。また，その増減は，仕事と伝熱によるエネルギー移動量の和に等しく，エネルギー保存則が成り立つ。すなわち，エネルギーの無からの生成や無への消滅は起こらない。このため，第1種永久機関（無からエネルギーを作り出すことのできる動力機関）の存在は否定される。

通常，記号QとWは内部エネルギーが増える方向を正とする。また，QとWは状態変化時のエネルギー移動量であり，合計して同一の状態量変化ΔUが生じたとしても，個別のQとWは経路によって異なり得る。すなわち，伝熱や仕事自体を表す状態量を作業物体に個別に一般的に定義できるわけではない（3章末補7）。

微小変化は $\mathrm{d}U = q + w$と表す。$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q + \mathrm{d}'W$などと表記されることが多いが，状態量変化に相当する全微分$\mathrm{d}U$と混同されやすいので，このように表記する。意味は同じである。

備考3）物体の昇温は，加熱のみ（$\Delta U = Q$）でも，容器壁への摩擦仕事のみ（$\Delta U = W$）でも，行える。

備考4）エネルギー保存則は，自然界の基本法則となる保存則の一つとして，熱力学第1・第2法則の定立とほぼ同時期となる19世紀半ばに確立された。確立以前には，伝熱は熱素（カロリック）と名付けられた物質の移動によるものと考えられた。（今でも，「熱を加える（加熱する）」，「熱を失う」，「熱がある」，「熱をもつ」などのように表現する。）当時は熱の仕事当量の関係も知られておらず，エネルギーではなく熱素量が全系で保存され，各物体の熱素量Qが状態量になると誤って考えられた。そのため，状態量である熱素量Qの変化量となる伝熱量は，微小変化では単独で全微分$\mathrm{d}Q$になるとされた。（5章末補8）

熱力学第2法則：「ある種の巨視的な変化は不可逆である。」

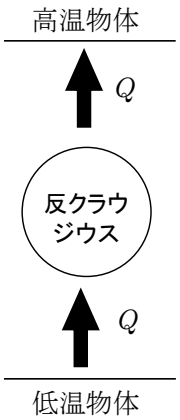
熱力学第1法則（エネルギー保存則）に反しない全ての変化が自然界で起こりうるとは限らない。
（起こらない例 低温物体から高温物体への自発的な伝熱）

起こりうる変化の基準を与えるのが，熱力学第2法則である。

具体的には以下の互いに等価な関係にある諸原理により表される。

後述のように，全ての不可逆過程は，非平衡状態から平衡状態へと向かう変化であり，変化する向きの指標がエントロピーの値により各状態に付される。

クラウジウスの原理：「低温物体から高温物体に伝熱し，
他に何の変化も残さない過程は実現できない。」



ここで過程とは，全系における平衡状態間の遷移を指す。例えば，異なる温度で平衡状態にある2物体が，互いに接触しないことで保たれている全系の平衡状態から，熱接触可能な状態に置かれたときに生じる変化が伝熱過程である。

他に何の変化も残さない，自然で自発的な伝熱過程は，冷却される側を高温，加熱される側を低温として，一方向に不可逆的に進み，熱接触したままであれば最終的に温度の等しい熱平衡状態に至る。伝熱の向きは途中で交代せず，熱平衡に至る前に熱接触を断つときにも温度の高低が逆転していることはない。

低温物体から高温物体への伝熱を強制的に起こすためには，他に残る変化として，外からの仕事が必要となる。 例）冷蔵庫やエアコン このような装置はヒートポンプと呼ばれる。

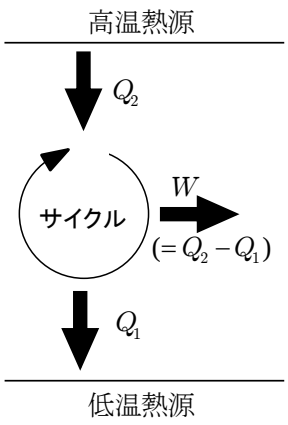
もう一つの原理であるトムソンの原理は，熱を仕事に継続的に変換する熱機関と呼ばれる装置に関する原理である。熱機関に関する用語の定義として，

熱機関：サイクルにより伝熱されたエネルギーを**継続的**に仕事に変換できる装置。（例）

サイクル：作業物体が熱源（熱浴）との伝熱や外部への仕事など，一連の状態変化を辿った後に，元と全く同じ状態に再び戻る過程のこと。

熱源（熱浴）：温度不変のまま伝熱エネルギーを供給・吸収できる物体

2つの熱源と伝熱し仕事を行う熱機関（右図）での記号に関する約束：



・記号Q_1, Q_2, Wは，矢印向きを正とする。そこで熱機関の仕事$W > 0$は，内部エネルギーが減少する向きとなる。

・熱機関としての順行サイクルは時計回りの矢印で，ヒートポンプとなる逆行サイクルは反時計回りの矢印で表す。単なる伝熱には矢印を付けない。

・加熱量Q_2，排熱量Q_1，外への仕事の総量Wに対し，1サイクル前後の変化に関する第1法則は以下となる。

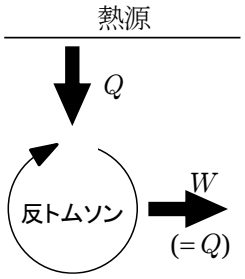
$$\Delta U = (Q_2 - Q_1) - W = 0$$

熱機関の効率 η：熱源からの加熱量と外への仕事の総量との比として定義され，2つの熱源と伝熱し仕事を行う熱機関では以下となる。

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

備考5）熱機関の逆行程を行うヒートポンプの効率は成績係数（coefficient of performance, COP）とよばれ，暖房$\mathrm{COP} = Q_2/W$，冷房$\mathrm{COP} = Q_1/W$などと定義される（参考8）。暖房$\mathrm{COP} = 1 + Q_1/W > 1$であり，暖房用ヒートポンプの加熱量は，仕事による摩擦熱量（$Q = W$，ジュール熱発生によるヒーター）を必ず上回る。

トムソンの原理：「熱源からの伝熱量と等量の仕事を行い，
他に何の変化も残さない過程は実現できない。」



伝熱されたエネルギーを全て仕事に変換して元の状態に戻り，他に何の変化も残さない「熱→仕事」サイクルのような，加熱のみによる熱機関は実現不可能であり，他に残る変化として排熱が必要とされる。すなわち，サイクルにより伝熱されたエネルギーを継続的に仕事に変えるためには，2つ以上の熱源との間の加熱と排熱が必要となる。**第2種永久機関**（効率＝1となる熱機関）の否定を意味する。

他に何の変化も残さない，熱－仕事間の変換過程の向きは，仕事⇒熱であり，仕事による摩擦熱の発生（「仕事→熱」サイクル）は一方向に不可逆的に起こる。（参考動画）

クラウジウスの原理　⇔　トムソンの原理

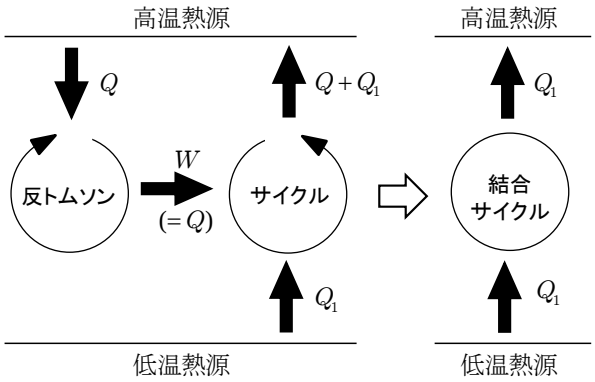
クラウジウスの原理が成り立つことは日常経験からも明らかであろう。

トムソンの原理については自明ではないかも知れないからこそ，第2種永久機関の開発が試み続けられて来たのであろう。

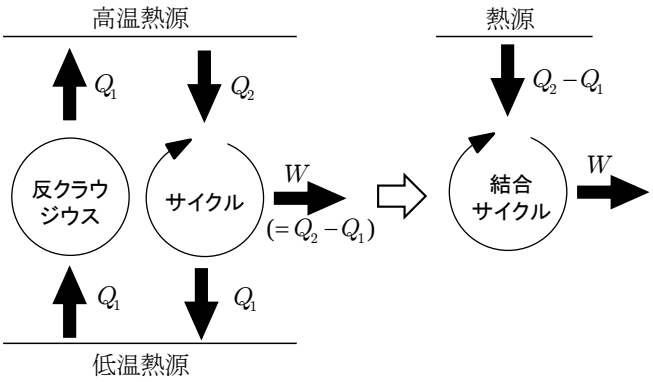
結合サイクルを用いた対偶による証明により，これら二つの原理が等価であることが示される。

つまり，温度差伝熱の向きを認めるのであれば，第2種永久機関の可能性は否定される。

以下の対偶による証明では，一方の原理で不可能とされる過程が可能であると仮定すると，他方の原理で不可能とされる過程も可能となってしまうことを示す。



クラウジウスの原理　→　トムソンの原理
「熱→仕事サイクルが可能であれば，逆向きの伝熱も可能となる」ことを示す結合サイクル。



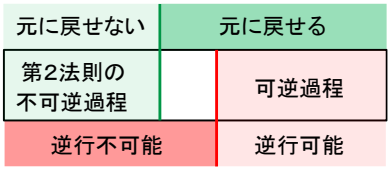
トムソンの原理　→　クラウジウスの原理
「逆向きの伝熱が可能であれば，熱→仕事サイクルも可能となる」ことを示す結合サイクル。

可逆，不可逆な過程とは？（詳細は参考9G）

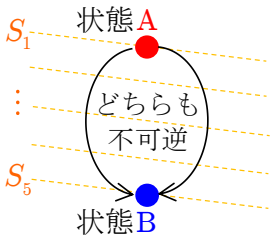
不可逆過程は第2法則により規定され，一方向変化の経験則に基づくクラウジウスの原理や，トムソンの原理のような等価な原理として表現される。

「温度差下の伝熱」に加え，「仕事→熱」サイクルも摩擦力により圧力差が生じたときの力学操作と捉えると，これらの不可逆過程は，熱平衡や力学平衡などの熱力学的な平衡にはない非平衡な状態から，最終的な平衡状態へと至る変化として捉え直される。そこで，平衡状態へと向かう変化として不可逆過程を再定義することもできる（第8章）。このとき，可逆過程は熱力学的な平衡下における変化として規定される。

順行が可能な過程の不可逆性については，逆行できないことに加え，第2法則の両原理の表現「・・・他に何の変化も残さない過程は実現できない」によって，より強く規定されており，関与する系全体の状態について，日常経験に直接基づくわけではないが，如何なる経路を辿っても完全には元に戻せない過程として定義されている。すなわち右図のように，逆行不可能ではあるが他の経路では元に戻せるような操作は存在しないことが第2法則の両原理の表現により規定されている。そこで順行可能な経路について，系全体としての可逆・不可逆性は辿る経路に依らないことになる。つまり，逆行できない不可逆変化は如何なる経路でも完全には元に戻せず何らかの変化が何処かに残る過程となる。一方で，何らかの操作により完全に元に戻すことができる変化は，逆行もできる可逆過程となる。なお，クラウジウスの原理やトムソンの原理で示された不可逆変化では，熱源に残る伝熱によるエネルギーが元に戻せない変化であることから，伝熱先となる熱源も可逆・不可逆性判別の対象となる系全体に含まれる。



このように，ある種の巨視的変化が可逆・不可逆であること，その可逆・不可逆性が経路に依らないことを認めれば，その自然な帰結として，不可逆変化の向きを定める指標Sが連続的に変化する状態量として，右図のように全系の各状態に付されることになる。さらには，この状態量は伝熱量と関係付けられる。そのような指標の役割を果たす状態量が，今後第5章にかけて新たに定義され，エントロピーと呼ばれることになる。



第2章補足へ

・電子レンジによる加熱は
・第2法則の2つの原理について等価性を証明する図の関係
・2つの原理と温度の高低の定義との関係
・不可逆サイクルの具体的構成例
・熱機関サイクルの不可逆性とは

第3章 可逆過程1（具体的な可逆操作，理想気体の可逆熱機関）

可逆過程について，仕事や伝熱の具体的な例を示すことで，昇降温時の熱容量を定義し，理想気体の等温変化，断熱変化についてまとめる。また，可逆な熱機関として，理想気体のスターリングサイクルとカルノーサイクルの具体例を示す。

可逆過程とは：

第2法則で規定される不可逆変化を含まない過程。

クラウジウスの原理：熱平衡が保たれたまま，温度差なしで行われる可逆伝熱。

トムソンの原理：力学平衡が保たれたまま，圧力差（摩擦）なしで行われる可逆仕事。

全体の平衡状態が保たれながら行われることで，無限にゆっくりと進む仮想的過程となる。

準静的過程ともいう。ただし，準静的過程には2つの異なる立場からの定義が存在する。混乱を避けるため，この用語は以下では用いない。詳細は参考9Gを参照のこと。

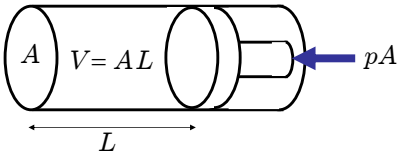
各作業物体は状態方程式で表される曲面上（平衡状態）を辿りながら進むことになる。

可逆仕事の例：

気体の場合，$w_\mathrm{r} = -p\mathrm{d}V$ （添字rは可逆過程を意味する）

$\because w_\mathrm{r} = -F\Delta L = -(pA)\Delta L = -p(A\Delta L) = -p\mathrm{d}V$

その他の仕事の例は，参考3を参照。



（参考動画） 等圧下の仕事（無限小温度変化），等温下の伝熱（無限小圧力変化）

熱容量 C 単位：$\mathrm{J\,K^{-1}}$

単位温度上昇に必要とされる加熱量（蓄熱量）。

qだけ加熱（冷却）することで$\mathrm{d}T$だけ温度変化したとき，その比例係数：$q = C\mathrm{d}T$。

比熱 c: 単位質量あるいは1モル当りの熱容量。比熱容量。単位：$\mathrm{J\,K^{-1}g^{-1}}$, $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$

常に正となる。熱平衡状態にある物体の昇温には加熱が必要とされる。加熱されて降温する物体は熱平衡に達することができず，平衡状態として安定には存在できない。（第8章，参考17A）

温度変化時の状況により，定積熱容量，定圧熱容量などの区別がある。（次項）

伝熱と仕事との関係は，第1法則（エネルギー保存則）の下，$q = \mathrm{d}U - w$と表される。仕事が可逆である場合に限り，伝熱の可逆性（温度差のあるなし）に依らず，$q(= q_\mathrm{r}) = C\mathrm{d}T = \mathrm{d}U - w_\mathrm{r}$の関係が成り立つ。摩擦を伴う不可逆な仕事では，一部が摩擦熱として物体の温度上昇に寄与する。例えば摩擦のみを行う仕事wを体積が固定された容器壁に対して行うとき，C_Vを物体の定積熱容量として，容器内の物体について，$q < q + w = \mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$となる。

温度の異なる2物体（$T_1 < T_2$）が熱接触した後に達する平衡温度をT_eとするとき，（可逆仕事の下）熱容量が変化しなければ，伝熱量Qとの関係は以下のように表される。

$|Q| = C_1(T_\mathrm{e} - T_1) = C_2(T_2 - T_\mathrm{e})$

備考1）固体や液体の熱容量については，教科書などの表では，通常，大気圧下における定圧熱容量（比熱）の測定値が示されている。

2つの熱容量

定積熱容量：$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$　　定圧熱容量：$C_p = C_V + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p \geq C_V$

証明）$\mathrm{d}U = q + w_\mathrm{r} = q - p\mathrm{d}V$ から，$q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$

$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V$ を用いると，$q = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]\mathrm{d}V$

上式より，定積過程（$\mathrm{d}V = 0$）では，$q = C_V \mathrm{d}T = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T$ なので，$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$

一方，$\mathrm{d}V = (\frac{\partial V}{\partial T})_p \mathrm{d}T + (\frac{\partial V}{\partial p})_T \mathrm{d}p$ の関係を用いると，定圧過程（$\mathrm{d}p = 0$）では，

$q = C_p \mathrm{d}T = \{C_V + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p\}\mathrm{d}T$　この関係から上記のC_pの表式が得られる。

一般に$C_p \geq C_V$となることの証明はP.43 参照。

理想気体の性質：状態方程式 $pV = nRT$ および $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$

（2番目の性質はTが熱力学温度（P.18）となることを前提として状態方程式から導出可 P.35, 7章補4）

・ $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ から，温度が一定である限り，内部エネルギーは変化しない。分子間相互作用がなく，内部エネルギーが運動エネルギーのみで決まることを意味する（章末補7）。

$\therefore \mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T$

・ $C_V(T)$ となる。$\because 0 = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T = \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{\partial}{\partial V} C_V$

・ 単原子理想気体では$C_V = (3/2)nR$は定数となる（参考4）。C_Vが定数となる気体を完全気体，分子内振動の量子効果により$C_V(T)$となる気体を半完全気体として区別することもある。

・ これらの性質により，理想気体では以下のマイヤーの関係式が成り立つ。

$$C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p = (0 + p)\frac{nR}{p} = nR > 0$$

断熱変化：熱接触を絶った条件下での変化のこと。

断熱変化では，内部エネルギーの増減は力学的仕事のみによる。 $q = 0 \Rightarrow \mathrm{d}U = w$

外部に仕事をすると内部エネルギーが減少し，通常は熱エネルギーが低下するので温度が下がる（7章補10）。

理想気体の可逆断熱変化：ポアソンの関係式

理想気体では $\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T$ であり，断熱下$q_\mathrm{r} = 0$ の変化経路上では，

$q_\mathrm{r} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0$ から，$C_V \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$ の関係が保たれている。

以下のように，この関係式は T, V各々の項に分けられ，$(T_0, V_0) \to (T, V)$ の変化における各項の積分結果は経路に依らない。（断熱過程で変化しない）ある状態量の積分を行うことと同等となる。

1. $C_V(T)$ のとき，$\Rightarrow C_V(T)\frac{\mathrm{d}T}{T} = -nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T)}{T}\mathrm{d}T = -\int_{V_0}^{V} nR\frac{\mathrm{d}V}{V} = -nR\ln(\frac{V}{V_0})$

2. C_Vが定数のとき，マイヤーの関係式より，C_pも定数であり，定数 $\gamma \equiv C_p/C_V > 1$ として以下となる。

例）単原子理想気体で $\gamma = 5/3$（参考4）

$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{nR}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -(\gamma - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V}$　ここで，γ が定数なので，

$$\Rightarrow \int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T} = -(\gamma-1)\int_{V_0}^{V}\frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \ln(\frac{T}{T_0}) = -(\gamma-1)\ln(\frac{V}{V_0}) \Rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0{V_0}^{\gamma-1}$$

すなわち，可逆断熱膨張時に降温する。

さらには $pV = nRT$ から $\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{nR}{pV}\frac{p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p}{nR} = \frac{\mathrm{d}V}{V}+\frac{\mathrm{d}p}{p}$ なので，

$(p_0, V_0) \to (p, V)$ および $(T_0, p_0) \to (T, p)$ の変化で，それぞれ以下が成り立つ。

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}V}{V}+\frac{\mathrm{d}p}{p} = -(\gamma-1)\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad \Rightarrow \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad \Rightarrow pV^{\gamma} = p_0{V_0}^{\gamma}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}T}{T} = -(\gamma-1)(\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}p}{p}) \quad \Rightarrow \gamma\frac{\mathrm{d}T}{T} = -(1-\gamma)\frac{\mathrm{d}p}{p} \quad \Rightarrow Tp^{1/\gamma-1} = T_0{p_0}^{1/\gamma-1}$$

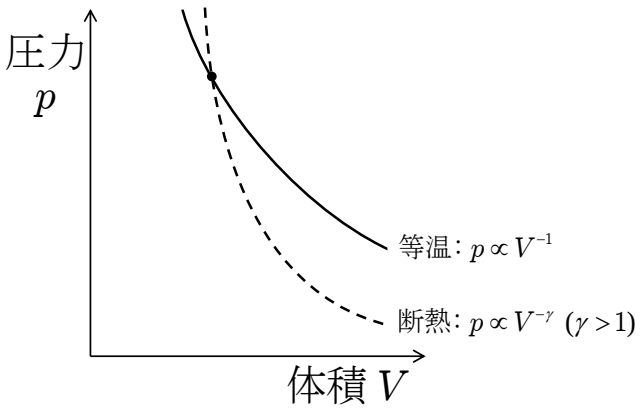
これらは，ポアソンの関係式と呼ばれることもある。　（動画 参照，7章補9で再確認）

理想気体の可逆な等温変化と断熱変化のまとめ：

可逆等温変化：$pV = nRT = (一定) \quad \Rightarrow \quad p \propto V^{-1}$

可逆断熱変化：$pV^{\gamma} = (一定) \quad \Rightarrow \quad p \propto V^{-\gamma} \ (\gamma > 1)$

なお，$C_V(T)$となる半完全気体でも（あるいは一般の作業物質でも），等温変化よりも断熱変化の方が，pの強いV依存性が現れる（章末補2）。



備考2）理想気体では，変形時の仕事に要するエネルギーの移動は以下による。

・等温変化では，熱源との伝熱による。

　∵ $w_{\mathrm{r}} + q = \mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T = 0$ なので，$w_{\mathrm{r}} = -q$

・断熱変化では，気体の内部エネルギー変化による。

　∵ $q = 0$ で温度変化が生じ，$w_{\mathrm{r}} = \mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$

備考3）$w_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V$であれば，第1法則における微小可逆伝熱量は $q_{\mathrm{r}} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ と表され，理想気体では $q_{\mathrm{r}} = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$となる。ただしこの$q_{\mathrm{r}}$は$T, V$で決まる曲面上での全微分とはならない。例えば単原子理想気体では $q_{\mathrm{r}} = \frac{3nR}{2}\mathrm{d}T + \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$なので，$(\frac{\partial}{\partial V}\frac{3nR}{2})_T = 0$，$(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V})_V = \frac{nR}{V}$ であり互いに異なる（参考10）。すなわち，有限幅区間$\Delta T, \Delta V$における伝熱量Qは経路に依存する。ただし，経路によるq_{r}の違いは2次$\mathrm{d}T\mathrm{d}V$の項となり，無限小変化$\mathrm{d}T, \mathrm{d}V$であれば違いは無視できる（参考2）。つまり，q_{r}が全微分でなくても，$q_{\mathrm{r}} = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$とする表式は無限小変化に対して一般に成り立つ。

全微分とはならないq_{r}の積分値となる伝熱量Qが経路に依存するのに対して，エントロピーと呼ばれることになる新たな状態量Sの無限小変化量が全微分$\mathrm{d}S = q_{\mathrm{r}}/T$ となることでq_{r}と関係し，その積分は変化経路に依存しない。例えば単原子理想気体では$\frac{q_{\mathrm{r}}}{T} = \frac{3nR}{2T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V$なので，$(\frac{\partial}{\partial V}\frac{3nR}{2T})_T = (\frac{\partial}{\partial T}\frac{nR}{V})_V = 0$ となる。

なお，理想気体の可逆断熱変化時のポアソンの関係式は，q_{r}が全微分となることを前提とする熱素説の時代にも知られていたが，上記のように，その導出にはq_{r}の全微分可能条件は必要とされない（発展6参考）。

備考4）マイヤーの関係式$C_p - C_V = nR$では，熱容量C_p, C_Vはエネルギー単位$\mathrm{J\,K^{-1}}$で表されている。熱の仕事当量$W = QJ$を表す係数 J は，熱量単位$\mathrm{cal\,K^{-1}}$で表されたC_p, C_Vから $(C_p - C_V)J = nR$ により求められた。

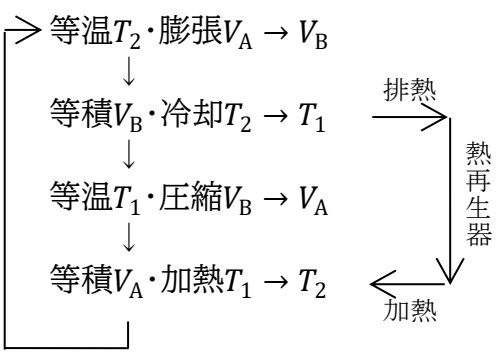
可逆熱機関

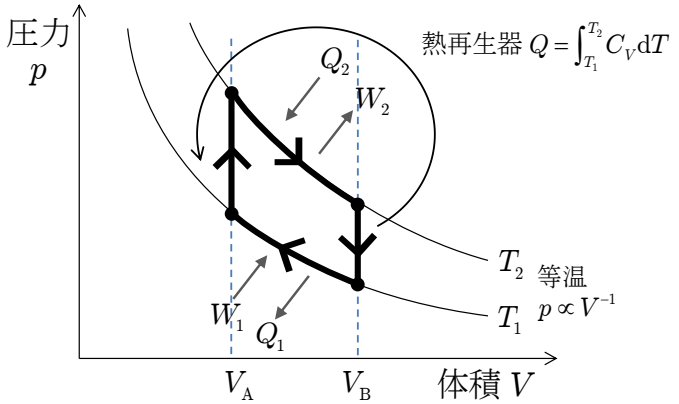
第2法則で規定される不可逆変化を含まない，温度差なしの等温伝熱（クラウジウスの原理），圧力差なしの仕事（トムソンの原理：摩擦熱の発生なし）を行う熱機関として，仮想的ではあるが以下の2つの例のように実現可能となる（参考7，参考9）。

なお等温過程では一定温度に保たれた熱源，つまり熱容量無限大の物体を想定する。以降で用いる熱源も同様である。

例1）理想気体のスターリングサイクル　（参考動画）

作業物質として理想気体を用い，等温変化と等積変化の合計4つの以下の行程を可逆過程として行うサイクルである。





このうち等積冷却・加熱行程で起こる温度変化は，無限小の温度差をもつ無限個の連続熱源を想定し，仮想的な極限操作として無限小の温度差で伝熱を行う過程を想定することで，可逆に行える（参考9D）。その際の伝熱の総量は，定積熱容量C_Vを用いて$\pm\int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T$と表される。理想気体では$C_V$は温度のみの関数なので，冷却・加熱時の伝熱量は互いに等しく，無限個の熱源との伝熱は1サイクル後に全て相殺されている。そこで可逆スターリングサイクルでは，これらの熱源を熱再生器と呼び，降温時の排熱を昇温時の加熱にそのまま用いている。これらの熱源もサイクルに含めて考えると，等積行程は外部との伝熱を必要とせず，サイクルの効率にも影響しなくなる。その結果，外部熱源と伝熱を行うのは，2つの熱源と伝熱を行う等温行程のみとなる。理想気体の等温行程では内部エネルギーが一定に保たれるので（$Q - W = \Delta U = U(T) - U(T) = 0$），伝熱量$Q$と仕事量$W$は等しく，以下の関係がある。

等温 T_2・膨張 $V_A \to V_B$

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_2}{V}\mathrm{d}V = nRT_2 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

等温 T_1・圧縮 $V_E \to V_S$

$$Q_1 = W_1 = -\int_{V_B}^{V_A} p\mathrm{d}V = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V}\mathrm{d}V = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

等温膨張と等温圧縮行程における体積変化は共に等しく$V_A \leftrightarrow V_B$なので，上の2式から，以下の関係が成り立つ。

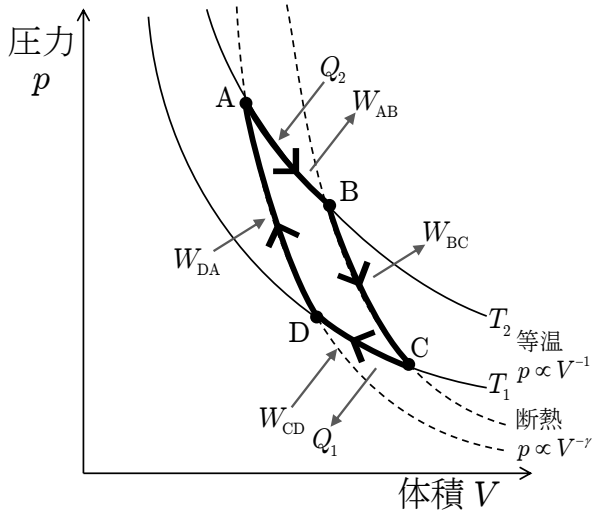
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln(V_B/V_A)}{nRT_2 \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_1}{T_2} \text{ なので，} \eta_S = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

例2）理想気体のカルノーサイクル　　（参考動画）

作業物質として理想気体を用い，2つの熱源間の以下の行程を可逆過程として行うサイクルである。力学平衡と熱平衡が保たれながら行われる。

(1)A→B　等温(T_2)膨張
↓
(2)B→C　断熱膨張($T_2 \to T_1$)
↓
(3)C→D　等温(T_1)圧縮
↓
(4)D→A　断熱圧縮($T_1 \to T_2$)

繰り返し



各行程での変化：

(1)等温T_2で，膨張 $V_A \to V_B$

・外への仕事　$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_2}{V}\mathrm{d}V = nRT_2\ln(V_B/V_A) > 0$

・高温熱源からの加熱　$Q_2 > 0$

・等温変化なので $\Delta U_{AB} = Q_2 - W_{AB} = 0$　故に，$Q_2 = W_{AB} = nRT_2\ln(V_B/V_A) > 0$

(2)断熱 $Q_{BC} = 0$ で，膨張 $V_B \to V_C$，降温 $T_2 \to T_1$

・外への仕事　$W_{BC} > 0$

・断熱条件　$\int_{T_2}^{T_1}(C_V(T)/T)\mathrm{d}T = -nR\ln(V_C/V_B)$　（あるいは $T_2{V_B}^{\gamma-1} = T_1{V_C}^{\gamma-1}$）

・内部エネルギー変化　$\Delta U_{BC} = U(T_1) - U(T_2) = 0 - W_{BC} = -W_{BC} < 0$

(3)等温T_1で，圧縮 $V_C \to V_D$

・外からの仕事　$-W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p\mathrm{d}V = nRT_1\ln(V_D/V_C) < 0$

・低温熱源への放熱　$-Q_1 < 0$

・等温変化なので $\Delta U_{CD} = (-Q_1) - (-W_{CD}) = 0$　故に，$-Q_1 = -W_{CD} = nRT_1\ln(V_D/V_C) < 0$

(4)断熱 $Q_{DA} = 0$ で，圧縮 $V_D \to V_A$，昇温 $T_1 \to T_2$

・外からの仕事　$-W_{DA} < 0$

・断熱条件　$\int_{T_1}^{T_2}(C_V(T)/T)\mathrm{d}T = -nR\ln(V_A/V_D)$　（あるいは $T_1{V_D}^{\gamma-1} = T_2{V_A}^{\gamma-1}$）

・内部エネルギー変化　$\Delta U_{DA} = U(T_2) - U(T_1) = 0 - (-W_{DA}) = W_{DA} > 0$

以上より，

1. 外への仕事の総量W (> 0)について，断熱過程では$W_{BC} = W_{DA} = U(T_2) - U(T_1)$なので，

$$W = W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} = nRT_2\ln(V_B/V_A) - nRT_1\ln(V_C/V_D)$$

2. 2つの熱源との総伝熱量Q (> 0)は，

$$Q = Q_2 - Q_1 = nRT_2\ln(V_B/V_A) - nRT_1\ln(V_C/V_D)$$

3. 熱力学第1法則については，1サイクル後に元の状態に戻り，$\Delta U = Q - W = 0$が成立する。

4. 行程(2)と(4)の断熱条件から，$V_B/V_C = V_A/V_D$ ($\therefore\ V_B/V_A = V_C/V_D$)が成立するので，以下の関係が成り立つ。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1\ln(V_C/V_D)}{nRT_2\ln(V_B/V_A)} = \frac{T_1}{T_2}\ \text{なので，}\ \eta_S = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

2つの可逆サイクルについてのまとめ

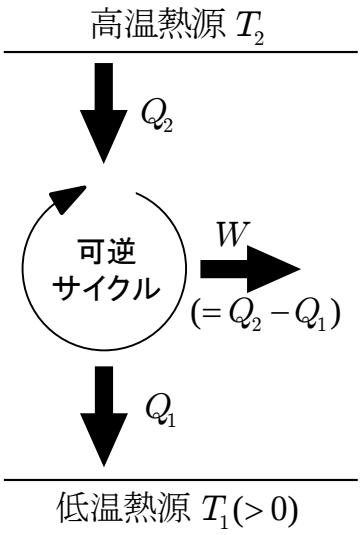
理想気体の可逆なスターリングサイクル，カルノーサイクルとは，
2つの外部熱源とのみ伝熱を行う可逆サイクルであり，
高温（T_2）熱源からQ_2だけ加熱され，
外へ総和Wの仕事をして，

$$W = Q_2 - Q_1 = nRT_2\ln(V_\mathrm{B}/V_\mathrm{A}) - nRT_1\ln(V_\mathrm{B}/V_\mathrm{A})$$

余分な熱を低温（T_1）熱源にQ_1だけ排熱し，
元の状態に戻る可逆サイクルである。

共に$\dfrac{Q_1}{Q_2} = \dfrac{T_1}{T_2}$の関係が成り立ち，熱機関としての効率は等しい。

$$\eta_\mathrm{C} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



<u>第3章補足へ</u>

・可逆仕事の例
・$C_V(T)$となる半完全気体におけるpのV依存性（等温変化，断熱変化）
・連続的な圧力変化を伴う仕事や，温度変化を伴わない可逆な伝熱の操作法
・可逆な加熱膨張とトムソンの原理との関係
・2つの熱源とのみ伝熱を行う他の可逆サイクルの例
・熱容量の定義で前提とされる昇温（温度変化）を伴う可逆な加熱とは
・熱エネルギーと内部エネルギーの関係
・理想気体などの流体系の特殊性

第4章 可逆過程2（一般の過程，エントロピーの導入）

前章の理想気体を用いた2つの可逆熱機関については，共に

$$\eta_{\mathrm{r}} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{あるいは} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

の関係が成り立ち，その効率が，加熱や仕事量に依らず，2つの熱源温度のみで決まっていた。

第2法則に基づけば，一般の作業物体を用いる可逆熱機関についても，以下の特性が示される。これらの特性により，熱力学温度 T（カルノーの定理1）と，新たな状態量としてのエントロピー S（クラウジウスの定理1）が定義されることで，可逆伝熱一般に成り立つ表式が $q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$ と表されることになる。先述の通り，伝熱量と関係する状態量Sが不可逆性の指標となる（次章）。

一般の可逆熱機関の効率について

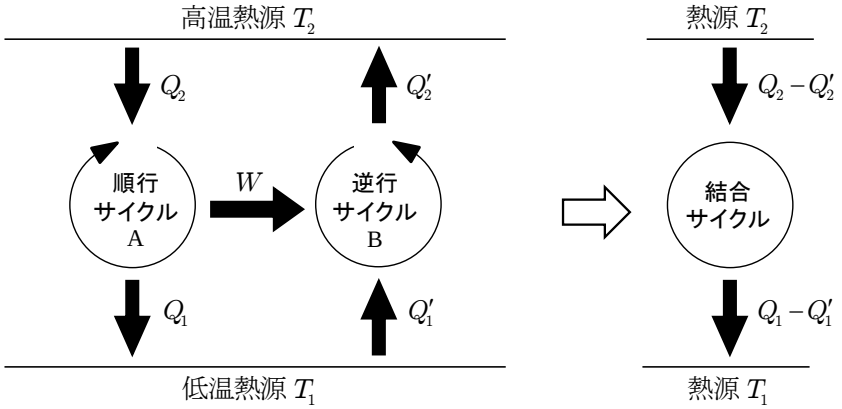
「高温・低温熱源を共有する全ての可逆熱機関は等しい効率をもつ。」

証明）高温・低温熱源を共有し，当量の仕事 $W = Q_2 - Q_1 = Q_2' - Q_1'$を行う2つのサイクルAとBがある。下図のように，Aの順行程とBの逆行程とが結合すると，2つの熱源間の自発的な伝熱を表すサイクルとなる。クラウジウスの原理から，高温熱源から低温熱源への（図では下向きの）伝熱のみが可能である。この条件は，伝熱が生じないときも含めて，以下のように表される。

$$Q_2 - Q_2{}' = Q_1 - Q_1{}' \geq 0$$

すなわち，逆行程による伝熱量Q_2', Q_1'の方が大きくなることはない。

両サイクルAとBが共に可逆のとき，結合サイクルの逆サイクルも可能となる。そこで，順，逆どちらかのサイクルで伝熱が生じると，その逆のサイクルは必ずクラウジウスの原理に反することになり，そもそも，当量の仕事を行う可逆サイクル同士の結合サイクルに伝熱は起こらず，系全体には何の変化も生じないことになる。すなわち，$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' = 0$であり，$Q_2 = Q_2',\ Q_1 = Q_1'$なので，可逆サイクルAとBは熱機関としては全く同じ働きをすることになり，等しい効率をもつ。



次に，異なる量の仕事を行う熱機関の比較を行う。先ず，同じ行程を n 回繰り返したとき，Q, W全てがn倍となるので，比Q_1/Q_2すなわち効率ηは繰り返し回数に依らない。そこで，仕事量が有理数比（$W_{\mathrm{A}}/W_{\mathrm{B}} = m/n$）となる熱機関同士でも，互いの仕事量が等しくなるだけ繰り返したもの（$nW_{\mathrm{A}} = mW_{\mathrm{B}}$）を1サイクルとして上記の比較を行えば，効率が等しいといえる。一般化して，任意の量（実数比）の仕事を行う熱機関も等しい効率をもつと結論できるであろう。実際，上記の理想気体を用いた可逆熱機関では，連続的にQ, Wを変えることができ，その間，効率は変化しない。

このように，2つの熱源を共有する可逆サイクルであれば，作業物質や仕事量，伝熱量によらず，効率は等しくなることが示された。全ての可逆サイクルについて成り立つ，カルノーの定理として以下のようにまとめられる。

カルノーの定理1（可逆熱機関の効率）（不可逆な場合は後述P.23）

「同一の高温・低温熱源による全ての可逆熱機関の効率は互いに等しく，2つの熱源の温度のみで決まる。」

すなわち，可逆熱機関の効率η_{r}が熱源の温度t_1, t_2 $(t_1 < t_2)$のみの関数$F(t_1, t_2)$で表される。

$$\eta_{\mathrm{r}} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - F(t_1, t_2) \ \left(= 1 - \frac{f(t_1)}{f(t_2)}\right)$$

別な見方をすれば，上式により，伝熱量の比Q_1/Q_2を用いた温度tの定義が可能となる。

その際，$F(t_1, t_2) = f(t_1)/f(t_2)$と表されることが以下のように示される。（章末補12：カルノー関数による別証）

まず，t_2とt_1の熱源に，さらに低温t_0の熱源を加える。このとき，$t_2 - t_1, t_1 - t_0$間の2つの可逆サイクルの効率の上記表式から以下の関係が得られる。

$$F(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2} \quad , \quad F(t_0, t_1) = \frac{Q_0}{Q_1}$$

次に，この二つの可逆サイクルを結合すると，その結合サイクルもやはり可逆となる一方で，t_1の熱源とは差し引きで伝熱がなく，t_2とt_0の2つの熱源のみとQ_2とQ_0の伝熱を行うサイクルとなる。そこで，この結合可逆サイクルについて，効率の上記表式から以下の関係が得られる。

$$F(t_0, t_2) = \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{Q_0}{Q_1}\frac{Q_1}{Q_2} = F(t_0, t_1)F(t_1, t_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = F(t_1, t_2)$$

最終的に得られた関係式の右辺はt_0によらない。そこで，左辺の関数$F(t_0, t')$はt_0の関数$g(t_0)$と$t' = t_1, t_2$の関数$f(t')$とに分離できているはずである。

このとき例えば，$F(t_0, t') = \dfrac{g(t_0)}{f(t')}$と書けるので，結局，$F(t_1, t_2) = \dfrac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = \dfrac{g(t_0)}{f(t_2)}\dfrac{f(t_1)}{g(t_0)} = \dfrac{f(t_1)}{f(t_2)}$

と表される。（すなわち，$g(t) = f(t)$であった。）

理想気体のカルノーサイクルで用いられ，理想気体温度計で決められた絶対温度も，伝熱量の比Q_1/Q_2から決められた温度の一つであると見做すことができる。実際，以下の関係を満たす絶対温度は，関数$f(t)$をそのまま温度$T = f(t)$とみなした場合の温度と定係数を除いて一致する。

$$\eta_{\mathrm{r}} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \ (< 1) \quad \text{あるいは} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \ (> 0)$$

理想気体温度計で決められていた絶対温度の比が，「理想気体」などの作業物質によらず，「全ての可逆サイクル」において伝熱量の比として決められることになり，熱力学的な根拠のある温度（**熱力学温度**）目盛りとして，絶対温度（P.3）が再定義されたことになる。そこで，絶対温度は熱力学（的）温度とも呼ばれる。絶対温度目盛りの定係数は水の3重点の温度を273.16 Kとすることで決められていた。この係数により1 Kと1 ℃の温度変化は等しい。

クラウジウスの定理1（可逆サイクルに関するクラウジウスの等式）（不可逆な場合は後述P.23）

クラウジウスの原理 → カルノーの定理 → $\dfrac{Q_1}{Q_2}=\dfrac{T_1}{T_2}$ → $\dfrac{(-Q_1)}{T_1}+\dfrac{Q_2}{T_2}=0$

3つ以上の熱源をもつ可逆サイクルについても，以下の「クラウジウスの等式」が成立する。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i}=0$$ ただし，Q_iは内部エネルギー上昇の向き（吸熱）を正とする。

証明）以下の図のように，複数の熱源T_iと伝熱がある一般のサイクルAと，一つの熱源Tを共有する複数の可逆サイクルR_i $(i=1\cdots N)$とにより構成された結合サイクルを考える。

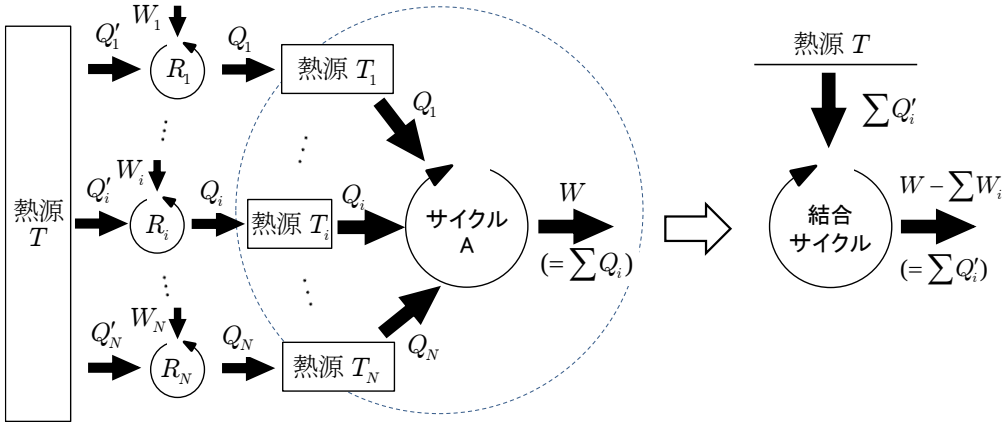
これら全てを結合したサイクルが可能となる条件は，下図の結合サイクルがトムソンの原理に反しないことであり，何の変化も生じていないときも含めて，このサイクルが図とは逆向きに廻る場合に相当する。この条件は以下のように表される。

$$W-\sum_i W_i=\sum_i Q_i{}'\le 0$$

一方，各可逆サイクルR_iでは$Q_i/T_i=Q_i'/T$の等式が成立し，以下の関係が確認できる。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i}=\sum_i \frac{Q_i{}'}{T}=\frac{1}{T}\sum_i Q_i{}'\le 0$$

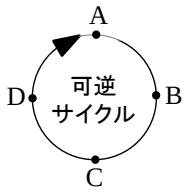
すなわち，不等式$\sum_i Q_i/T_i\le 0$が一般のサイクルAについて必ず成り立つことになる。



サイクルAを含む図の破線で囲まれた系が可逆のとき，全行程が可逆となり，逆行程も可能となる。そこで，順，逆どちらかの行程で変化が生じたとすると，その逆行程がトムソンの原理に反することになり，そもそも結合過程には何の変化も生じることはなく，$\sum_i Q_i'=0$，すなわち，$\sum_i Q_i/T_i=0$となる。

なお，サイクルA内の作業物体の状態変化が可逆であるとき，伝熱は温度差・温度変化なしに生じるので，どのような場合にも外部の伝熱相手としては等温熱源T_iを想定できる。次項では，一般の作業物体における新たな状態量として，クラウジウスの等式からエントロピーが定義されるが，この定義の際に重要なこととして，図の破線で囲まれた系の可逆サイクルは，一般の作業物体が実現可能な全ての可逆変化を経ながら元の状態に戻る過程を表している。これは，複数の作業物体からなる複合系にも当てはまる。

エントロピー S



クラウジウスの等式から可逆サイクルでは以下の関係式が得られる。

$$\sum_{\substack{\mathrm{A\to B\to C}\\ \mathrm{\to D\to A}}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T} = 0 \;\Rightarrow\; \sum_{\mathrm{A\to B\to C}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T} + \sum_{\mathrm{C\to D\to A}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T} = 0 \;\Rightarrow\; \sum_{\mathrm{A\to B\to C}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T} = \sum_{\mathrm{A\to D\to C}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T}$$

上の等式は，経路A→B→Cに対し，どのような経路C→D→Aを辿っても成り立つ。つまり上式は，作業物体の状態がA→Cの可逆過程で変化するとき，$\Sigma Q_\mathrm{r}/T$が途中の経路に依らずに始状態Aと終状態Cのみで決められることを意味する。先述のように，この関係は作業物体における可逆過程で実現可能な全ての状態変化で成り立つ。そこで，作業物体の各状態で決まった値を取る「エントロピー」と名付ける新たな状態量Sを，その変化分ΔSが$\Sigma Q_\mathrm{r}/T$に相当する量となるように，定義することができる。

$$\sum\nolimits_{\mathrm{A\to C}} \frac{Q_\mathrm{r}}{T} = S(\mathrm{C}) - S(\mathrm{A}) = \Delta S = \int_{\mathrm{A\to C}} \mathrm{d}S \qquad \text{（エントロピーの定義式）}$$

具体的には，ある状態のS_0を基点として，この状態から可逆過程により到達できる全ての終状態に$S_0 + \Delta S$の値を振っていくことで，全体として矛盾なく整合した値を割り当てることができる。

エントロピーの性質：単位は $\mathrm{J\,K^{-1}}$

・状態量であり，全微分$\mathrm{d}S$が存在する。伝熱量に比例して連続的に変化する示量変数となる。

・微小な可逆過程では$\mathrm{d}S = q_\mathrm{r}/T$である。可逆な伝熱過程なので温度差なしの等温下で起こり，Tは作業物体の温度に等しい。

・熱力学第1法則が作業物体の状態量の関係式として以下のように表される。

$$\mathrm{d}U = q_\mathrm{r} + w_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

この関係式は可逆過程（q_rかつw_r）においてのみ成り立つ。状態量であるSの変化量の評価は，この関係式を用いた可逆な経路で行う。

・可逆な等温伝熱では，$\mathrm{d}S = \dfrac{q_\mathrm{r}}{T}$より，　$\Delta S = \dfrac{Q_\mathrm{r}}{T}$

・伝熱により温度変化が生じる場合にも，可逆な加熱昇温（冷却降温）時のq_rは作業物体の熱容量Cにより$q_\mathrm{r} = C\mathrm{d}T$と表される（<u>参考9C</u>）。そこで，

$$\mathrm{d}S = \frac{q_\mathrm{r}}{T} = \frac{C}{T}\mathrm{d}T \text{ より，}\quad \Delta S = \int \frac{C}{T}\mathrm{d}T$$

・可逆過程で $q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S = C\mathrm{d}T$なので $C = T\dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}$，即ち $C_V = T(\dfrac{\partial S}{\partial T})_V$及び $C_p = T(\dfrac{\partial S}{\partial T})_p$とも表せる。

・可逆断熱変化（常に$q_\mathrm{r} = 0$）は，$\Delta S = 0$（S 一定）を意味する。可逆仕事のみによる連続的な状態変化で辿ることのできる断熱曲線（曲面）上での変化となる。

・変化量として定義されているので，その値は定数分だけ未定となる。→ 熱力学第3法則

・伝熱量Qを供給（吸収）する温度T_eの**熱源のエントロピー変化**ΔS_eは，等温の熱源同士の可逆な伝熱時には以下のように表される。

$$\Delta S_\mathrm{e} = -\frac{Q}{T_\mathrm{e}} < 0 \text{（供給時），} +\frac{Q}{T_\mathrm{e}} > 0 \text{（吸収時）}$$

熱源は常に等温（T_e）に保たれており，その状態変化は伝熱によってのみもたらされる。そこで，熱接触する相手に依らず，等量Qの伝熱は常に同一の状態変化を熱源にもたらし，状態量であるエントロピーの変化量ΔS_eも上式に等しくなる。

・エントロピーSは，理想気体に限らず，自由度の数にも依らず，一般の系（作業物体）について定義される。温度の異なる複数の物体（**部分系**）からなる**複合系**のエントロピーについては，エントロピー変化量に相当する$\Sigma Q_{\mathrm{r}}/T$が，系内部の状態変化の詳細に依らず，外部熱源の温度Tと伝熱量Q_{r}で定義される量であることからも分かるように，各部分系のエントロピー変化量の総和が複合系のエントロピー変化量となる。

作業物体の温度が$T_1 \to T_2$と変化したときのエントロピー変化ΔSを求めたい場合がある。エントロピーは可逆過程に対して定義された状態量なので，2つの状態を結ぶ可逆な経路における変化量として求める必要がある。そこで，この経路上での熱容量C（例えば定積熱容量や定圧熱容量）が既知であれば，可逆過程で成り立つ関係 $\mathrm{d}S = (C/T)\mathrm{d}T$から，$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}S = \int_{T_1}^{T_2} (C/T)\mathrm{d}T$と積分することで変化量を見積ることができる。他の状態量の場合も同様に，計算しやすい経路に沿った可逆過程での変化量として求めることになる。

作業物体のエントロピー（変化）は外部熱源における変化 $\Sigma(Q_{\mathrm{r}}/T)$により定義されており，作業物体自体の体積や温度などの物理量との関係が不明瞭であるが，複数の状態量の変化と関係していることが以下の理想気体の例でも確認できる。

可逆過程におけるエントロピー変化の2つの側面（熱運動変化，体積変化）（参考12）

例）理想気体のエントロピー （気体の化学反応への応用P.57）

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = \frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V] + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

$$\Delta S = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

熱容量 C_V 一定のとき，$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

1）等積昇温時：$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T/T > 0 \quad \because C_V > 0$

等積昇温時の加熱（顕熱） ⇒ 昇温＝気体分子の熱運動の激化 ⇒ エントロピー増加

2）等温膨張時：$\Delta S = nR\ln(V_2/V_1) > 0$

等温膨張時の加熱（潜熱） ⇒ 気体分子の占める体積の増加 ⇒ エントロピー増加

3）伝熱を伴わない断熱系での体積変化時：熱運動変化と体積変化の寄与が打ち消し合う。

断熱条件（P.12）$\int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T/T = -nR\ln(V_2/V_1)$ から，$\Delta S = 0$

あるいは，熱容量一定のとき $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$であり，マイヤーの関係式$C_p - C_V = nR$と，比熱比の定義 $\gamma \equiv C_p/C_V$から，き，$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + nR(V_2/V_1) = C_V \ln[(T_2/T_1)(V_2/V_1)^{\gamma-1}] = 0$

すなわち，$\Delta S = 0$ と，経路に依らない積分で得られた断熱条件は同一となる。

上記1）－3）の例は全て可逆過程である。

$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$で示される通り，可逆過程におけるエントロピー変化は，伝熱が生じたときに限られる。このとき，熱運動や体積の変化が起こる。

可逆な断熱過程では，エントロピーは変化せず一定に保たれる。

不可逆過程では，伝熱に伴われないエントロピー変化が生じる。（次章P.27）

第4章補足へ

・本文中の$F(t_1, t_2)$の議論は必要か？ 理想気体のカルノーサイクルの表式で十分では？
・絶対零度の熱源
・温度の高低と伝熱の向きの整合性
・熱力学温度の定義の任意性
・理想気体の絶対温度が熱力学温度となるのは偶然か
・クラウジウス積分 $\Delta S = \int \mathrm{d}q/T$ とは
・エントロピー変化量計
・一般の作業物質を用いたカルノーサイクルの効率
・カルノーの定理の別証となる結合サイクル
・熱素説に基づくカルノーの定理
・カルノー関数とは
・カルノー関数による $\eta_\mathrm{r}(t_1, t_2) = 1 - F(t_1, t_2) = 1 - f(t_1)/f(t_2)$ の別証

第5章 不可逆過程(エントロピー増大の原理)

不可逆過程について，伝熱量と関係する状態量Sが不可逆性の指標となることを，第2法則の3番目の表現となるエントロピー増大の原理として示す。

カルノーの定理2(不可逆熱機関の効率)

「不可逆熱機関の効率 η_{ir} は $\eta_{\mathrm{ir}} < \eta_{\mathrm{r}}$ となる。」

証明) 不可逆サイクルで生じた変化は，他に何の変化も残すことなく元に戻すことができないはずである。そこで，前掲図(P.17)の結合過程で，順行サイクルAが不可逆のとき，生じた変化を逆行サイクルBで完全に元に戻すことはできないので，この結合過程には何らかの変化が必ず残ることになる。結合サイクルで起こりうる変化は伝熱のみなので，$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' \neq 0$となる。このとき，結合過程が可能となる条件は，$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' > 0$であり，以下の不等式が成り立つ。

$$\eta_{\mathrm{A}} - \eta_{\mathrm{B}} = \frac{W}{Q_2} - \frac{W}{Q_2{}'} = \frac{W}{Q_2 Q_2{}'}(Q_2' - Q_2) < 0$$

ただし，図の結合過程でサイクルBは逆行運転されており，サイクルAとBの順行時の効率 $\eta_{\mathrm{A}}, \eta_{\mathrm{B}}$ を比較するとき，サイクルBは可逆であるとの前提がある。

つまり，$\eta_{\mathrm{A}} < \eta_{\mathrm{B}} = \eta_{\mathrm{r}}$であり，$\eta_{\mathrm{ir}} < \eta_{\mathrm{r}}$となる。

クラウジウスの定理2(不可逆サイクルに関するクラウジウスの不等式)

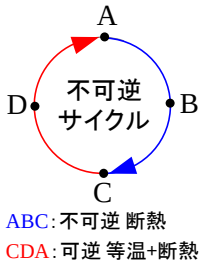
3つ以上の熱源をもつサイクルが不可逆のとき，前掲図(P.19)の結合サイクルに関する上記と同様な議論により，$\sum Q_i' < 0$，すなわち以下のクラウジウスの不等式が成り立つ。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

また，この結合サイクルは「仕事→熱」不可逆サイクルと等しい。

注) 不等式内の温度はあくまでも熱源の温度であり，作業物体の温度は不等式には現れない。

エントロピー増大の原理 (熱力学第2法則の表現のひとつ)



作業物体における可逆過程で実現可能な全ての状態変化について，不可逆な断熱過程による変化A→B→Cを，可逆な等温伝熱と断熱過程による変化C→D→Aにより元に戻すサイクル(A→B→C→D→A)を考える。このサイクル全体は不可逆であり，クラウジウスの不等式が成り立つ。つまり，可逆過程C→D→Aには伝熱過程が必ず含まれており，不等式$\sum_{\mathrm{C\to D\to A}}(Q/T) < 0$が成り立つ。

また可逆過程では$\sum(Q/T) = \Delta S$であり，$\sum_{\mathrm{C\to D\to A}}(Q/T) = \Delta S_{\mathrm{C\to A}} = -\Delta S_{\mathrm{A\to C}} < 0$の関係がある。

すなわち，不可逆な断熱過程による状態変化A→B→Cにおけるエントロピー変化$\Delta S_{\mathrm{A\to C}}$には，$\Delta S_{\mathrm{A\to C}} > 0$の不等式が成り立つ。

エントロピー増大の原理(エントロピー増大則)として，以下の内容が示された。

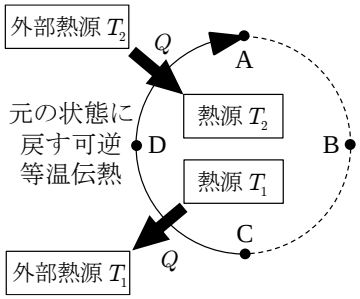
「断熱系で不可逆的に起こる状態変化ではエントロピーは必ず増加する。」

断熱系なので，エントロピー増加は系外との伝熱なしに起こる。

各原理の間の関係）トムソンの原理 ⇔ クラウジウスの原理 ⇔ エントロピー増大の原理

・トムソンの原理 → クラウジウスの不等式 → エントロピー増大の原理　は上記の通り。

・エントロピー増大の原理 → クラウジウスの原理 の証明



熱源2→1間の伝熱量Qのみの変化を考える。両熱源を含む全体は外部に対して断熱系と見なせるのでエントロピー増大則が成り立つ。断熱系内での伝熱を外部熱源との可逆変化により元に戻す操作としては，熱源間の熱接触を断ち，各々個別に外部にある等温の熱源と熱接触させて可逆な伝熱を行う。このとき，熱源2については加熱されることに伴う$\Delta S_2 = Q/T_2$，熱源1については排熱に伴う$\Delta S_1 = -Q/T_1$が生じる。全変化量は$\Delta S_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -(Q/T_1T_2)(T_2 - T_1)$。これは可逆変化で元に戻す際の変化量なので，熱源2→1間の伝熱では逆符号の変化$\Delta S_{\mathrm{A}\to\mathrm{C}} = -\Delta S_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}} = (Q/T_1T_2)(T_2 - T_1)$となる。そこで，エントロピー増大則から$T_2 \geq T_1$，つまり伝熱のみの変化が低温側から高温側へと起こることはなく，「クラウジウスの原理」が示されたことになる。

このように，外部変化としては区別されないサイクル内の変化として，各部分系毎のエントロピー変化量の総和が複合系全体のエントロピー変化量となることが具体的な例で確認できた。

そこで，各々のエントロピー変化量が既知であれば，可逆過程で同じ状態変化を起こす際のエントロピー変化量を直接求めてもよい。

つまり、各部分系における平衡状態間の変化として生じたエントロピー変化量の総和が，断熱系としてまとめられた際に増大する過程が不可逆であることになる。

・エントロピー増大の原理 → トムソンの原理 の証明

仕事を全て伝熱Qに変換して熱源に排熱するサイクルについて，1サイクル後に作業物体は元の状態に戻り$\Delta S = 0$となるが，排熱される熱源側のエントロピーは$\Delta S_{\mathrm{e}} = Q/T_{\mathrm{e}} > 0$だけ増加するので，断熱系として$\Delta S_{\mathrm{e}} > 0$となる全系の変化が生じている。そこでエントロピー増大則より，仕事を全て伝熱に変換するサイクルは，断熱系でエントロピーが増加する過程として，完全には元に戻せない不可逆過程となることが結論され，「トムソンの原理」が示されたことになる。

可逆過程，不可逆過程のまとめ

1. カルノーの定理

2つの熱源による一般の熱機関の効率ηについて，$\eta \leq \eta_{\mathrm{r}}$であり，可逆熱機関の効率 $\eta_{\mathrm{r}} = 1 - T_1/T_2$ が上限となる。ただし，等号は可逆熱機関で，不等号は不可逆熱機関で成り立つ。

2. クラウジウスの定理

3つ以上の熱源をもつサイクルについては，クラウジウスの不等式 $\Sigma Q_i/T_i \leq 0$ が成立する。
ただし，Q_iは内部エネルギー上昇の向き（吸熱）を正。また，等号は可逆サイクル，不等号は不可逆サイクルで成り立つ。

3. 断熱系におけるエントロピー変化

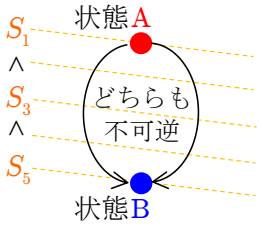
断熱系でエントロピーが減少する変化が生じることはなく，起こりうる変化として，
可逆変化は$\Delta S = 0$の過程，不可逆変化は$\Delta S > 0$の過程となる。

プランクによる第2法則の表現

以上のように，エントロピー増大の原理は他の第2法則の原理と等価な関係にある。
また，クラウジウスの原理→カルノーの定理→クラウジウスの定理→エントロピー増大の原理
↑ ↓
の流れから明らかなように，カルノーの定理やクラウジウスの定理も第2法則の等価な表現であり，エントロピー増大の原理との，どちらかがより基本的であるという論理的な包含関係はない。

ただし，以上の関係の前提として，熱力学温度とエントロピーが平衡状態について既に定義されている必要がある。すなわち，可逆過程について$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$の関係にある温度とエントロピーという2つの状態量が既知でなければ，エントロピーを用いる第2法則の表現は意味をなさない。本文では，巨視的変化としての伝熱によるエネルギー移動様式に関して，第0法則（伝熱が起こらなくなる熱平衡の指標＝温度），第1法則（熱の仕事当量，エネルギー保存則），第2法則（伝熱が不可逆であることを始めとする巨視的過程の不可逆性）を認めることで，熱力学温度を定義し，新たな状態量であるエントロピーの存在を示す伝統的な手法を取った。

エントロピー増大則により，断熱系の変化の順序と向きを定める指標が，連続的に変化する状態量であるエントロピーとして，地図の等高線のように，全系の各状態に予め付されていることになる。このため，他の指標により，エントロピー増大則に反する不可逆変化が生じることも許されない。以上の関係は，以下のようなプランクによる第2法則の表現の一つとして表されている。



不可逆性についてSにより各状態が指標付けされている。

「自然界における全ての不可逆変化はエントロピー増大の原理に従う。」

備考1）第2法則の等価な表現は無数に存在する。（発展2）

備考2）変化する速さを理解するためには，非平衡熱力学，速度論が必要となる。

備考3）エントロピー増大則の導出の際には物質の出入りは想定されていない。そこで物質の出入りが生じる場合，この原理の対象となる断熱系としては，出入りを包含する全体を前提としておく必要がある。すなわち断熱系とは外部との間で伝熱と物質の出入りがない系を指す。後述の断熱自由膨張もそのような例の一つとなる。なお，単に物質の出入りのみがない系は閉鎖系，仕事，伝熱，物質の出入りがある系は開放系と呼ばれる。このとき，開放系，閉鎖系，断熱系，孤立系の順に外界との接触が減じる。なお，等エントロピー系は断熱系を必ずしも意味しない（7章補1，8章補1）。

全ての不可逆過程を判別するエントロピー増大の原理の対象は断熱系でよいのか？

第2法則に基づくと，ある過程が可逆か不可逆かは，操作に関与する系全体について完全に元の状態に戻せるか否かで判別される。断熱系では伝熱によるエネルギー移動のみが断たれている。外部との仕事を含む全ての接触が断たれた（エネルギーが変化しない）系は孤立系と呼ばれ，断熱系とは区別される。例えば，温度差伝熱のみを行う物体全てを含む系は孤立系である。また，「仕事→熱」サイクルで，仕事を行う装置＋熱源の系は，仕事による力学的なエネルギーのみを外部とやりとりする断熱系となる。例えば，ピストン・シリンダ＋熱源の系は，ピストン上に置かれた錘が出入りする外部の棚との間で，棚に置かれた全ての錘の位置エネルギー変化によるエネルギー移動のみを行う断熱系となる。なお，これらの装置（錘と外部の棚）は**仕事源**と呼ばれることがある（参考9）。

不可逆性指標となるエントロピーに関して，その増大の原理の対象が，操作に関与する系全体を含む孤立系ではなく，仕事による外部変化を含まない断熱系であることについては，熱源など伝熱に関与する部分を取り込んだ断熱系として，系内を完全に元の状態に戻せれば，仕事による外部変化についても，可逆な力学操作のみを行う（仕事源として当然満たすべき，錘の出し入れ時に摩擦は生じない）との前提の下で第1法則（エネルギー保存則）により同様に元の状態に戻せる。そこで，関与する全系の状態を完全に元に戻せるか否かという，第2法則で規定される不可逆性の判別は，断熱系について行えばよい。

エントロピー増大の原理に至るまでの本文の要旨

先ず，第0法則により，熱平衡の指標となる状態量としての温度の存在が示された。次に，伝熱，仕事，内部エネルギー間で成り立つエネルギー保存則として第1法則を認めた。さらに，平衡が崩れたときの自発的な伝熱の向きを表すクラウジウスの原理（第2法則）を認めることで，第1法則に従いながら2つの熱源と伝熱を行う可逆熱機関について，カルノーの定理の等式が成り立った。そこで熱力学温度目盛りが，加熱する側の熱源を高温，冷却する側の熱源を低温として，伝熱量により決められた。さらにはエントロピーが，可逆伝熱による変化を表す状態量として，クラウジウスの等式により定義された。このようにして一対の状態量である温度とエントロピーが，可逆過程で到達可能な全ての状態に対して決められた。最後に，不可逆的な断熱変化に関するエントロピー増大則がクラウジウスの不等式を用いて結論された。

各々の状態に予め値が付される状態量としてエントロピーが先に導入されることで，エントロピーによる不可逆変化の**全順序付け**が数直線上の実数値の大小関係として自明となる，伝統的な論法に従った。温度差伝熱の日常経験に基づき，どのようにしても元に戻せない変化の存在を認めることで，全ての巨視的現象が従うべき法則として，不可逆変化を特徴付ける指標に関するエントロピー増大則が得られた。

不可逆なエントロピー増大について

1. 断熱系内における伝熱時に生じる過程

複数の熱源と伝熱を行う作業物体にΔSの状態変化が起こるとき，熱源と作業物体を含む全体を断熱系と見なしたときのエントロピー増大の原理から，以下の関係が導かれる。

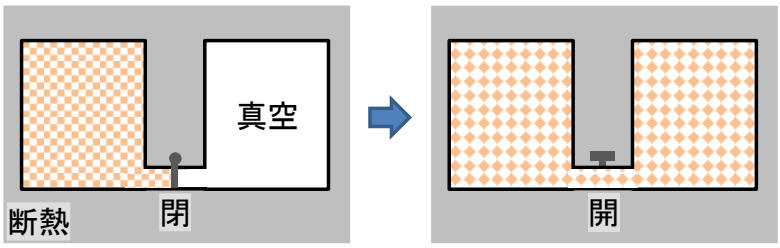
$$0 \leq -\sum Q/T_{\mathrm{e}} + \Delta S, \quad \text{すなわち，} \sum Q/T_{\mathrm{e}} \leq \Delta S$$

ただし，不等式左辺のT_{e}は熱源の温度であり，作業物体の温度はこの不等式には現れない。そこで，上記不等式も限られた意義のみをもつ。例えば，不可逆伝熱過程における不等式$q/T_{\mathrm{e}} < \mathrm{d}S$を，作業物体温度$T$に関する不等式として$q < T\mathrm{d}S$のように変形することは許されない。等号が成り立つ可逆な等温伝熱過程に限り，熱源と作業物体の温度は一致する。一方で，不等式右辺のΔSは作業物体におこる状態変化なので，作業物体自身も温度T_0の熱源であれば$\Delta S = Q/T_0$となり，温度T_{e}の熱源と不可逆な伝熱を行うときに成り立つ関係$Q/T_{\mathrm{e}} < \Delta S = Q/T_0$を表す。すなわち，不可逆な加熱（$Q > 0$）では$T_0 < T_{\mathrm{e}}$，冷却（$Q < 0$）では$T_0 > T_{\mathrm{e}}$となる。この場合のエントロピー増大は不可逆過程としての温度差伝熱により生じ，高温物体による加熱や低温物体による冷却は不可逆であるという，伝熱に関する自明な関係が改めてこの不等式により示されている。

2. 断熱系内で伝熱を伴わずに生じる過程

断熱下で伝熱を伴わずに生じる不可逆変化（$\Delta S > 0$）を，系外との伝熱を含む等温操作と断熱操作の可逆変化で元の状態に戻すとき，エントロピー減少（$-\Delta S < 0$）は等温操作時に起こり，系外熱源への排熱を必ず伴う。すなわち，この種の不可逆変化では，系外からの加熱に相当する内部変化が自発的に生じ，新たなエントロピーが生成されている。仕事による摩擦熱の発生や，以下の自由膨張が，この内部変化に相当する。

理想気体の断熱自由膨張 （混合のエントロピーへの応用P.57）



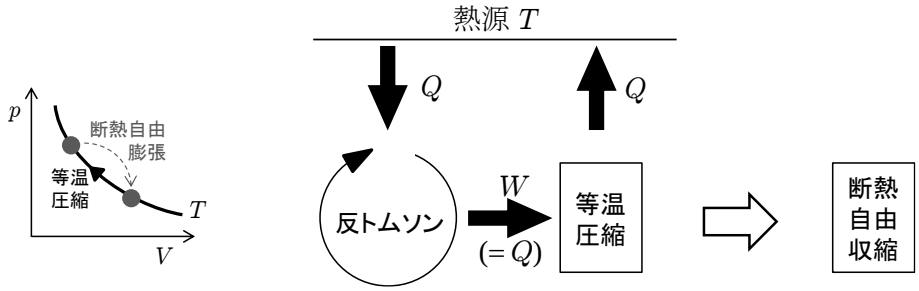
理想気体の真空中への断熱自由膨張では，気体は外部に仕事を行わない。これは，上図のように容積が固定された容器内での自由膨張を考えれば明らかであろう。断熱下であり，伝熱もないので，第1法則より，気体の内部エネルギーは変化しない。そこで理想気体では，温度も変わらない（$\because \mathrm{d}T = \mathrm{d}U/C_V = 0$）。すなわち，$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T/T + nR\ln(V_2/V_1)$となる理想気体のエントロピー変化の一般形（P.21）から，$T_2 = T_1$，$V_2 > V_1$なので，$\Delta S = nR\ln(V_2/V_1) > 0$となる。

このように，理想気体の真空中への断熱自由膨張は，断熱系でエントロピーが増加する変化となり，エントロピー増大の原理（第2法則）から，不可逆変化であるといえる。

容器に収められていない限り四方八方に飛散する（理想）気体では，（断熱）自由膨張が不可逆過程となり，一旦拡がった状態から自発的に収縮することが通常起こりえないことは，容易に納得できるであろう。温度差伝熱や摩擦熱発生とは一見無関係と思える気体の自由膨張も，普遍的に成り立つべきエントロピー増大則の対象に確かに含まれていることが確認できた。

論理的な関係）「エントロピー増大の原理」→「断熱自由膨張は不可逆」は上記の通り。

「断熱自由膨張は不可逆」→「トムソンの原理」の対偶による証明：



理想気体の断熱自由膨張は等温下の膨張でもあるので，等温圧縮・排熱により元の状態に戻すことができる。そこで上図のように，トムソンの原理を否定するサイクルと結合させると，熱源も含めた全系の過程により，周りに何の変化も生じさせることなく（∴断熱＋外部からの仕事なしに孤立した状態で），気体の体積を収縮させることが可能になり，不可逆とはならなくなる。

以上より，「理想気体の断熱自由膨張は不可逆」は第2法則の等価な表現の一つとなる。

可逆な等温圧縮時の排熱 $Q = T\Delta S$に伴うエントロピー変化$-\Delta S < 0$に相当する内部変化（$\Delta S > 0$）が断熱自由膨張により自発的に生じている。

備考4）気体の自由膨張一般について不可逆となることも，以下のように確認できる。

1. 実在気体の断熱自由膨張については，気体分子間の相互作用のために温度変化が生じるが，断熱自由膨張なので内部エネルギーは一定に保たれている。そこで，この変化を可逆過程として辿るとき，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = 0$ から，$(\partial S/\partial V)_U = p/T > 0$ となる。つまり，断熱自由膨張時にエントロピーが増大する。すなわち，分子間相互作用の有無に依らず，気体の断熱自由膨張については，断熱下でエントロピーが増大する不可逆過程となる。

2. 等温熱源との熱接触下で起こる自由膨張についても，エントロピー増大の原理に基づき不可逆であることが示される（<u>発展3</u>）。

可逆変化であれば外部への仕事量$w_\mathrm{r} = -p\mathrm{d}V$に相当する系外からの伝熱量$q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S = p\mathrm{d}V$を必要とする膨張が，自由膨張時には外部に仕事を行うことなく生じることで，断熱や等温などの条件によらず等しくエントロピー$\mathrm{d}S = (p/T)\mathrm{d}V$が生成されている。

不可逆過程におけるエントロピー増大の2つの側面（熱散逸，物質の拡散）（参考12）

不可逆過程におけるエントロピー増大には以下の2つの側面がある。

1）伝熱による温度差の解消や摩擦熱の発生に伴うエネルギーの熱散逸

2）膨張や混合などの物質の拡散

1）と2）は，上記「可逆過程におけるエントロピー変化の2つの側面（熱運動変化，体積変化）」に対応する不可逆変化であり，自発的な変化では決して元に戻ることはない。

いわゆるエネルギー問題，環境汚染と呼ばれる課題には，エントロピー増大を伴うこれらの不可逆変化が直接関係する（参考21）。環境汚染は「拡散した物質」そのものであり，また，第1法則からエネルギーの総量は保存されているが，周りの環境へと「熱散逸したエネルギー」は仕事として有効に使うことができない。エネルギー問題とは，仕事として有効に使うことのできるエネルギーの質の問題である。

備考5） 統計力学との関係については，nモル（分子数nN_{A}個）の相互作用しない質点からなる（重なり合いを許す）理想気体では，［1個の気体分子の可能な配置数w_i］∝［容器の体積V］ なので，全分子の配置数が $W=\prod_i w_i \propto V^{nN_{\mathrm{A}}}$となる。

そこで，理想気体の断熱自由膨張時のΔSについて，ただし $R=N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}$として，

$$\Delta S=S_2-S_1=nR\ln(V_2/V_1)=k_{\mathrm{B}}\ln(V_2/V_1)^{nN_{\mathrm{A}}}=k_{\mathrm{B}}\ln(W_2/W_1)=k_{\mathrm{B}}\ln W_2-k_{\mathrm{B}}\ln W_1$$

つまり，ボルツマンの関係式 $S=k_{\mathrm{B}}\ln W$ が成立している。 → 統計力学へ（参考12）

ただし，$S=nR\ln V+ns_0$としてしまうと，Sが示量変数ではなくなる。

$$\because nR\ln(nv)+ns_0=nR\ln n+nR\ln v+ns_0=nR\ln n+n(R\ln v+s_0)=nR\ln n+ns\neq ns$$

むしろ，$S=nR\ln v+ns_0=nR\ln(V/n)+ns_0$とすべきである。

→ ギブズのパラドックス， 同種分子の区別？， 統計力学（量子力学）へ

統計力学では，実空間と運動量空間を併せた相空間で分子集団が占めることのできる”体積”を，状態数Wと呼ぶ。上記の配置数は実空間分の状態数となり，熱運動には運動量空間分を含めた状態数が関係する。ボルツマンの関係式により，エントロピーは状態数すなわち相空間内の”体積”に相当し，エントロピー増大則は相空間内で分子集団が占めることのできる”体積”が自発的に縮むことがないことを意味する。例えば，物質の拡散や熱散逸は，それぞれ実空間や運動量空間内での”体積”の増大に相当するので，自発的に元に戻ることはないと解釈される。巨視的な状態としては区別されない分子・原子の微視的状態の数が最大となる巨視的状態が結果的に実現されることに相当している。

第5章補足へ

・不可逆熱機関で効率が下がる具体的な原因
・異なる温度の（熱源ではない）2物体が熱接触した際のエントロピー変化
・ヒートポンプのエントロピー変化
・順方向温度差伝熱＋ヒートポンプのエントロピー変化
・エントロピーと熱力学温度の異なる導入法
・温度差なし伝熱や摩擦なし力学操作以外の可逆過程
・熱力学温度の定義と伝熱の向きの関係
・第1・第2法則と熱物質説
・状態変化途中のエントロピー
・改めて伝熱とは

第6章 熱力学第3法則

極限の最低温度となる絶対零度0 Kの状態は有限回の操作（過程）では到達できない特別な状態にあり，「エントロピー」の基点となる。量子力学により根拠づけられる。

プランクによる表現

「化学的に一様な有限密度の物体のエントロピーは，絶対零度0 Kに近づくと，圧力，密度，（固体や液体などの）集合状態によらず，一定の値に近づく。」

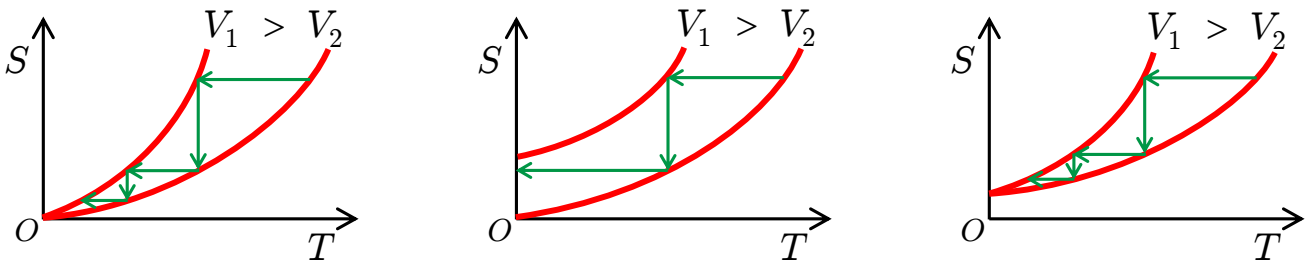
$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} S = 0$ とする。 エントロピーの原点 → 量子力学 （参考13）

1. $\mathrm{d}S = \dfrac{C}{T}\mathrm{d}T$ と表したときの$C > 0$（第8章）であるため，$\dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = \dfrac{C}{T} > 0$ から，
   $S(T)$は単調増加関数となる。
2. Sが一定値ゼロに近づくことから，$S(T) = S(0) + \displaystyle\int_0^T \frac{C}{T}\mathrm{d}T = \int_0^T \frac{C}{T}\mathrm{d}T > 0$ であり，
   $S(T)$は常に正となる。
3. $S(T)$が有限値に留まるためには，$\displaystyle\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \frac{C}{T} < \infty$ から，$T \to 0\,\mathrm{K}$ で $C \to 0$ となる必要がある。
   - $C = C_0$（一定）のとき，$S(T) = \displaystyle\int_0^T \frac{C_0}{T}\mathrm{d}T = C_0[\ln T - \ln 0] = \infty$
     単原子理想気体の熱容量は一定：$C_V = (3/2)nR$
     熱容量一定とする理想気体モデルは絶対零度近傍で破綻している。
     実在気体では，低温で固化や液化が起こる。
   - $C = aT^m\,(m > 0)$のとき，$S(T) = \displaystyle\int_0^T \frac{C}{T}\mathrm{d}T = a\int_0^T T^{m-1}\,\mathrm{d}T = \frac{a}{m}[T^m - 0] < \infty$
     以下は第3法則に適った系の例である。
     結晶格子の振動：　$C_V = aT^3nR$　（$T \ll T_\mathrm{D}$~数百 K，量子力学，参考20）
     金属中の自由電子：　$C_V = aTnR$　（$T \ll T_\mathrm{F}$~数万 K，量子力学，参考20）
     輻射場（電磁波，光）：　$C_V = aT^3V$　（電磁気学と量子力学，参考5）
4. 絶対零度では，固体や液体などの集合状態によらず，エントロピーが一定の値（ゼロ）に漸近することから，体膨張率や熱圧力係数などの物質係数もゼロに漸近する（P.35）。また，通常の物質の絶対零度での最安定な状態は乱れや欠陥のない結晶固体となる。例外的に，低圧下のヘリウムは全ての原子が同一の量子状態に落ちこんだ超流動液体となる（参考13）。

絶対零度 0 K の(有限回の操作による)到達不可能性について

1. 伝熱による冷却には，より低温の熱源が必要となる。しかし，絶対零度より低い温度の熱源は定義上存在しないので，伝熱による冷却では絶対零度には到達できない。
2. 伝熱に依らない冷却法として，断熱変化(例：気体の断熱膨張)により温度を下げることができる。ただし第2法則により，断熱変化ではエントロピーS (>0)が減少することはない。一方，第3法則により，絶対零度は$S=0$の状態にあるため，断熱変化でも絶対零度には到達できない。

   なお，気体の等温圧縮などに伴う熱源への排熱で，エントロピーを減少させることは可能であるが，上記1.のように，$T>0$ Kの熱源で$T=0$ Kの状態でもある$S=0$に到達することはできない。
3. 以上の状況を図示すると，第3法則が規定する下左図のような(状態によらず$T\to 0$ Kで$S\to 0$となる)場合には，断熱変化と等温変化の組み合わせによる降温・排熱過程の有限回の操作では絶対零度には到達できず，無限回の操作が必要とされることが分かる。可逆過程は基本的に断熱変化と等温変化の組み合わせ(参考9H)であり，上記のように不可逆な伝熱や断熱変化を加えたとしても，絶対零度は到達不可能な極限の最低温度であることが結論される。



$T=0$ K $\Leftrightarrow S=0$の場合　　$T=0$ Kで$S>0$も可の場合　　$T=0$ K $\Leftrightarrow S=S_0>0$の場合

断熱膨張と等温圧縮の繰り返しによる降温の例

4. 上左図の場合でも，$T=0$ Kに限りなく近づくことはできる。

   断熱膨張以外にも，**断熱消磁**(磁気冷却，参考3)，分子間相互作用を利用した相転移の潜熱(P. 52)や**混合熱**あるいは気体の**ジュール＝トムソン効果**(参考1)による有限温度で有効な冷却，浮遊している個々の分子・原子の熱運動を光で減速する**レーザー冷却**などがある。

   実際に温度が測定されたとの報告がある超低温の例：

   2.8×10^{-10} K $=280$ pK ロジウム核スピンを断熱消磁により冷却した際の温度として，関係式$Q/\Delta S=T$に基づき結論された。　　TA Knuuttila et al., *J. Low Temp. Phys.* 123 (2001) 65.

補1) ネルンストの熱定理とは？絶対零度で本当にエントロピーはゼロなのか？： 第3法則の原型となった**ネルンストの熱定理**の導入過程とその実験的な根拠，絶対零度における**残余エントロピー**の可能性については，参考13を参照のこと。

補2) 絶対零度に到達不可能であることと，状態によらず$T\to 0$ Kで$S\to 0$となること($T=0$ K $\Leftrightarrow S=0$)とは等価か？： 上右図の例で明らかなように等価ではない。

第7章 可能な変化と熱力学関数

温度が関与する現象についての法則は，前章までの熱力学3法則で尽くされており，状態変化に関しては断熱系におけるエントロピー増大の原理により一般的に判断される。ただし，少なくとも2変数以上の関数となる状態量の変化について，例えば等温下の状態変化などを断熱系の変化として捉えるためには，いくつかの手順が必要となる。そこで以下の章では，具体的な各条件に対応する自由エネルギーなどの新たな熱力学関数を導入することで，各条件下における状態変化の理解を容易にし，相変化や化学反応などの諸現象へと適用する。

以降の章では熱力学3法則に基づく以下の事項を前提として，まず本章では，第1・2法則の下で可能な変化について分類し，新たな熱力学関数を導入する。

第1法則：エネルギー保存則（$\Delta U = Q + W$）

第2法則：断熱系でのエントロピー増大の原理（$\Delta S \geq 0$）

第3法則：有限温度で $S > 0$

1. 断熱系（$Q = 0$）での可能な変化： エントロピーが増大する向き $\Delta S \geq 0$

1－1 断熱・等積系（$Q = 0, W = 0$）：$\Delta U = 0$ 孤立系とも呼ばれる。

1－2 断熱・等圧系（$Q = 0, W = -p_{\mathrm{e}}\Delta V$）：$\Delta U = W \rightarrow U_2 - U_1 = -p_{\mathrm{e}}(V_2 - V_1)$

$\Delta H = (U_2 + p_{\mathrm{e}}V_2) - (U_1 + p_{\mathrm{e}}V_1) = 0$ エンタルピー $H \equiv U + pV$

備考1） 等エントロピー系での可能な変化（$Q/T_{\mathrm{e}} \leq \Delta S = 0$）は，上記断熱系（$\Delta S \geq 0$）とは異なり，等積系の内部エネルギー$U$や等圧系のエンタルピー$H$が保存されなくなる。（章末補1）

2. 等温系（T_{e}）での可能な変化

第1法則：$U_2 - U_1 = Q + W$：等温系では熱源との間の伝熱あり（$Q \neq 0$）

そこで，（系＋熱源）全体を断熱系と考えてエントロピー増大の原理を適用。

系の状態：$(U_1, S_1) \rightarrow (U_2, S_2)$

熱源のエントロピー変化：$-\dfrac{Q}{T_{\mathrm{e}}}$ ⇒ 全体のエントロピー変化： $(S_2 - S_1) - \dfrac{Q}{T_{\mathrm{e}}} \geq 0$

$\therefore (S_2 - S_1) - \dfrac{1}{T_{\mathrm{e}}}(U_2 - U_1 - W) \geq 0 \Rightarrow \Delta F = (U_2 - T_{\mathrm{e}}S_2) - (U_1 - T_{\mathrm{e}}S_1) \leq W$

ヘルムホルツ自由エネルギー $F \equiv U - TS$

等温系の可能な変化：

（ヘルムホルツ自由エネルギー増加量 ΔF）≦（外部からの仕事 W）

すなわち，等温系における等量ΔFの状態変化を起こす操作に必要な外部からの仕事量は可逆操作時に最小となる。

不等式の左右両辺を入れ替えて，

（外部への仕事 $-W$）≦（ヘルムホルツ自由エネルギー減少量 $-\Delta F$）

と読み替えると，等温系における状態変化で外部への仕事として取り出せるエネルギーの上限（最大値）が，内部エネルギー減少分$-\Delta U$ではなく，可逆操作時の自由エネルギー減少分$-\Delta F$で与えられることを意味する。「最大仕事の原理」と呼ばれている。仕事として使える「自由」エネルギーという名前の由来でもある。（章末補2，3）

論理的な関係）「エントロピー増大の原理」 ⇒ 「最大仕事の原理」は上記の通り。

一方で以下のように，「最大仕事の原理」⇒「トムソンの原理」も示すことができ，熱力学温度と

エントロピーが平衡状態について定義済みであれば,「最大仕事の原理」も第2法則の等価な表現のひとつとなる。

証明: 上記の(系＋熱源)が熱機関と一つの熱源から構成されているとすると, 熱機関の1サイクル後には系は元の状態に戻り$\Delta F = 0$となり,「最大仕事の原理」から,

(外部への仕事 $-W$)$\leqq 0$

すなわち, 1つの熱源からの加熱のみで外部へ仕事を行い元の状態に戻る熱機関(サイクル)は作れないことが示される。

2－1 等温・等積系($W = 0$)

$\Delta F = (U_2 - T_\mathrm{e}S_2) - (U_1 - T_\mathrm{e}S_1) \leq 0$

可能な変化: ヘルムホルツ自由エネルギーが減少する向き。

2－2 等温・等圧系($W = -p_\mathrm{e}\Delta V$)

$\Delta G = (U_2 - T_\mathrm{e}S_2 + p_\mathrm{e}V_2) - (U_1 - T_\mathrm{e}S_1 + p_\mathrm{e}V_1) \leq 0$

ギブズ自由エネルギー　$G \equiv U - TS + pV$

可能な変化: ギブズ自由エネルギーが減少する向き。

備考2) $F = U - TS < U$であるからといって, 等温下に置かれた作業物体の行う仕事量の上限$-\Delta F$の最大値が内部エネルギーの減少分$-\Delta U$で抑えられているわけではない。等温過程では, $-\Delta F = -\Delta U + T_\mathrm{e}\Delta S$なので, 作業物体で$\Delta S > 0$であれば$-\Delta F > -\Delta U$となる。つまり, 等温下では熱源からの伝熱によるエネルギー供給($Q = T_\mathrm{e}\Delta S > 0$)があり, たとえ$\Delta U = 0$であっても$-W \leqq -\Delta F$から$-\Delta F = T_\mathrm{e}\Delta S = Q > 0$の可逆仕事を上限とする仕事を行える(例. 理想気体の可逆等温膨張のように伝熱量Qで仕事量$-W$が決まる)(章末補2)。なお, 物体を環境に接触させて生じる状態変化をエネルギー源として利用する際の最大仕事はエクセルギーと呼ばれる(章末補3)。

備考3) 等温系で作業物体の体積変化以外による仕事W'がある場合, その上限は,

$-W \leq -\Delta F$ から,

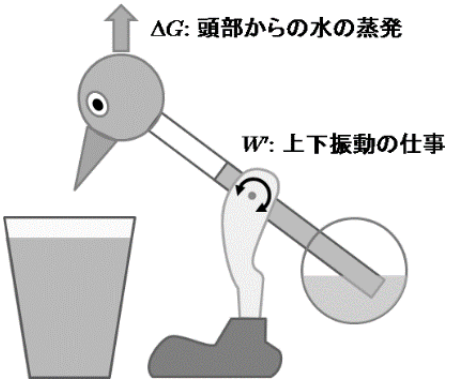
等温・等積系では, $W = W'$なので, $-W' \leq -\Delta F$

等温・等圧系では, $W = -p_\mathrm{e}\Delta V + W'$なので, $-W' \leq -\Delta G$

となり, 体積変化以外による外部への仕事$-W'$の上限は, 各々の自由エネルギーの減少分で決まる。

なお, T, VあるいはT, pが固定された可逆変化については, 例えば10章の多相共存下(T, V固定下では3相, T, p固定下では2相)のような, 非一様な系であれば各固定条件下でも作業物質の状態は可逆に変化し得る。

水飲み鳥の例: あたかも水を飲んでいるかのように, 頭の上下を繰り返す熱機関。



$U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,p)$は(完全な)熱力学関数と呼ばれる。

例えば, 内部エネルギーUが状態量SとVの関数として$U(S,V)$のように与えられるとき,

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \mathrm{d}S + (\frac{\partial U}{\partial V})_S \mathrm{d}V \quad , \ T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \quad , \ -p = (\frac{\partial U}{\partial V})_S$$

から, 残りの状態量Tとpが微分係数として決められる。

このような$U(S,V)$を(完全な)熱力学関数とよぶ。$S(U,V)$も同様。

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V = (\frac{\partial S}{\partial U})_V \mathrm{d}U + (\frac{\partial S}{\partial V})_U \mathrm{d}V \quad , \ \frac{1}{T} = (\frac{\partial S}{\partial U})_V \quad , \ \frac{p}{T} = (\frac{\partial S}{\partial V})_U$$

以下, 他の(完全な)熱力学関数。

エンタルピー　$H(S,p) = U + pV$:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = (\frac{\partial H}{\partial S})_p \mathrm{d}S + (\frac{\partial H}{\partial p})_S \mathrm{d}p \quad , \ T = (\frac{\partial H}{\partial S})_p \quad , \ V = (\frac{\partial H}{\partial p})_S$$

ヘルムホルツ自由エネルギー　$F(T,V) = U - TS$:

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V = (\frac{\partial F}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial F}{\partial V})_T \mathrm{d}V \quad , \ -S = (\frac{\partial F}{\partial T})_V \quad , \ -p = (\frac{\partial F}{\partial V})_T$$

ギブズ自由エネルギー　$G(T,p) = U - TS + pV$:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p = (\frac{\partial G}{\partial T})_p \mathrm{d}T + (\frac{\partial G}{\partial p})_T \mathrm{d}p \quad , \ -S = (\frac{\partial G}{\partial T})_p \quad , \ V = (\frac{\partial G}{\partial p})_T$$

定義から明らかに H, F, G も U と同様に状態量であり, U と同じ単位 J で表される示量変数となる。

熱関数 H: エンタルピーの別名。

$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = q_\mathrm{r} + V\mathrm{d}p$より, 等圧下($\mathrm{d}p = 0$)で, $q_\mathrm{r} = \mathrm{d}H$　∴定圧熱容量$C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$

ギブズ＝ヘルムホルツの式

$$H = G + TS = G - T(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -T^2(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T})_p$$

UとFに関する式もある。(章末補5)

化学反応について, 平衡定数の温度依存性と反応熱を関係づける(P.58)。化学電池では平衡定数は起電力に相当し, 反応熱との関係から第3法則の原型となるネルンストの熱定理が成り立つことが確認された(参考13)。

マクスウェルの関係式

全微分可能の条件: $\mathrm{d}f = (\frac{\partial f}{\partial x})_y \mathrm{d}x + (\frac{\partial f}{\partial y})_x \mathrm{d}y$ で, $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial f}{\partial y})$ (P.4, 参考2)

例えば, $\mathrm{d}U$から, : $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \mathrm{d}S + (\frac{\partial U}{\partial V})_S \mathrm{d}V$ で, $\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial S}) = \frac{\partial}{\partial S}(\frac{\partial U}{\partial V})$

すなわち,　$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$　　$\mathrm{d}H$ から,　$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_p$

$\mathrm{d}F$ から,　$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$　　$\mathrm{d}G$ から,　$-(\frac{\partial S}{\partial p})_T = (\frac{\partial V}{\partial T})_p$

（マクスウェルの関係式の応用例）

1. 熱力学第3法則（P.30）より，圧力，密度，集合状態によらずSが一定の値（ゼロ）に近づくので，

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \Longrightarrow \text{体膨張率}\ \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \xrightarrow[T\to 0\,\mathrm{K}]{} 0$$

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \Longrightarrow \text{熱圧力係数}\ \beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow[T\to 0\,\mathrm{K}]{} 0$$

2. 熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{\alpha}{\kappa_T} - p$$

エンタルピーHの式もある。（章末補6）

$\because\ \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ と，マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ から，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

下記（備考3）より，熱圧力係数（P.5）$\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = \frac{\alpha}{\kappa_T}$

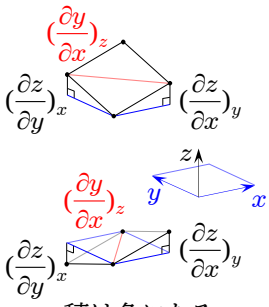
例）理想気体（$pV = nRT$）では $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}$ なので，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{p}{T} - p = 0$

すなわち，理想気体の性質として状態方程式 $pV = nRT$ と共に前提とされていた関係 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ については，状態方程式から導出されることが確認される（P.12，章末補4）。

他にも多くの適用例がある。

$C_p - C_V \geq 0$の証明（P.43），伝熱量qの一般表式（章末補7），一般物質の可逆等温膨張時の伝熱量（章末補8）や可逆断熱膨張時や断熱自由膨張時の温度変化（章末補9，10），ゲイリュサック＝ジュールの実験，ジュール＝トムソン効果および熱力学温度の決定（参考1）

備考4）偏微分に関する公式



積は負になる

$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y$ のとき，　　$\mathrm{d}y = 0$ で，$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$

$\mathrm{d}z = 0$ で，$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$　　$\therefore\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

また，$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y$，　$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\mathrm{d}z$ のとき，

$$\mathrm{d}f = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\mathrm{d}z \qquad \therefore \begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \end{cases}$$

適用例：P.39，P.41，P.43

備考5）偏微分に関する公式から，$\frac{\kappa_S}{\kappa_T}=\frac{C_V}{C_p}$ の関係が以下のように成り立つ（適用例P.39）。（章末補13）

$$\frac{(\frac{\partial V}{\partial p})_S(\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial S}{\partial V})_p}{(\frac{\partial V}{\partial p})_T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_p}=1 \quad \Rightarrow \quad \frac{(\frac{\partial V}{\partial p})_S}{(\frac{\partial V}{\partial p})_T}(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial S}{\partial T})_p=1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T}=\frac{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_S}{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T}=\frac{T(\frac{\partial S}{\partial T})_V}{T(\frac{\partial S}{\partial T})_p}=\frac{C_V}{C_p}$$

ただし，備考3から，$(\frac{\partial V}{\partial p})_S(\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial S}{\partial V})_p=-1$，$(\frac{\partial p}{\partial S})_V/(\frac{\partial p}{\partial T})_V=(\frac{\partial T}{\partial S})_V$ などが成り立つ。

第7章補足へ

・等エントロピー系での可能な変化
・束縛エネルギー
・エクセルギー
・理想気体の性質$(\frac{\partial U}{\partial V})_T=0$について
・UとFのギブズ＝ヘルムホルツの式
・Hに関する熱力学的状態方程式
・微小伝熱量qの一般表式
・可逆等温膨張・圧縮時の伝熱量
・可逆断熱膨張・圧縮時の温度変化
・断熱自由膨張時の温度変化
・ファン・デル・ワールス流体の場合
・備考4の$\frac{\kappa_S}{\kappa_T}=\frac{C_V}{C_p}$の関係式の導出に，d$S$が全微分であることは必要か？

第8章 熱力学的平衡条件と熱力学不等式

熱力学第2法則は，あくまでも可能な変化の向きに関する法則である。第0法則（参考0）が前提とするような，全体として特定の値を取る状態変数の組で表される**安定で一様な熱力学的平衡状態**の存在が，第2法則の表現の自明な帰結として無条件に保証されているわけではない。例えば伝熱は，第2法則により，必ず高温→低温の向きに生じるが，全体として1つの温度となる熱平衡状態に向けての変化（排熱による高温物体の降温，加熱による低温物体の昇温）には，熱容量が常に正であることが要請される。

同様に，以下のような各拘束条件下における熱力学的平衡状態の存在を要請することで，平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する条件式として，第2法則から熱力学不等式が導かれる。

熱力学第0～2法則に加えて，安定で一様な熱力学的平衡状態の存在を要請すること，即ち熱力学不等式が加わることで，経験則である「温かさの異なる2物体を接触させると，必ず一方向に変化が生じ，最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る」ことが保証される。この意味で，熱力学不等式は熱力学の基本法則と同等に重要な関係則である。またこのとき，全ての不可逆過程は最終的な安定状態である熱力学的平衡状態へと向かう過程となる。（P.9）

前章までから明らかに，

熱力学的平衡条件：不可逆変化を経た後に最終的に到達する平衡状態の条件。

1. 断熱系： エントロピーS最大

　なお，断熱・等積系（孤立系）　内部エネルギー一定　$\Delta U = 0$

　　断熱・等圧系　　エンタルピー一定　$\Delta H = 0$

2. 等温・等積系： ヘルムホルツ自由エネルギー　F最小

3. 等温・等圧系： ギブズ自由エネルギー　G最小

以下で示されるように，

熱力学不等式

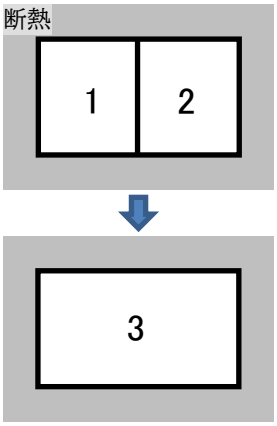
$\mathrm{d}T - \mathrm{d}S$間の係数である熱容量$C$や，$\mathrm{d}p - \mathrm{d}V$間の係数である圧縮率$\kappa$が，常に正の量となる。

分子論に基づく状態量の揺らぎの視点からの導出については，章末補7および参考12E参照。

1. エントロピー $S(U,V)$ について

$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$ より，SはU,Vの増加関数： $(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T} > 0$, $(\frac{\partial S}{\partial V})_U = \frac{p}{T} > 0$

熱力学第2法則により，断熱下で起こりうる変化は，Sが増加する向きである。



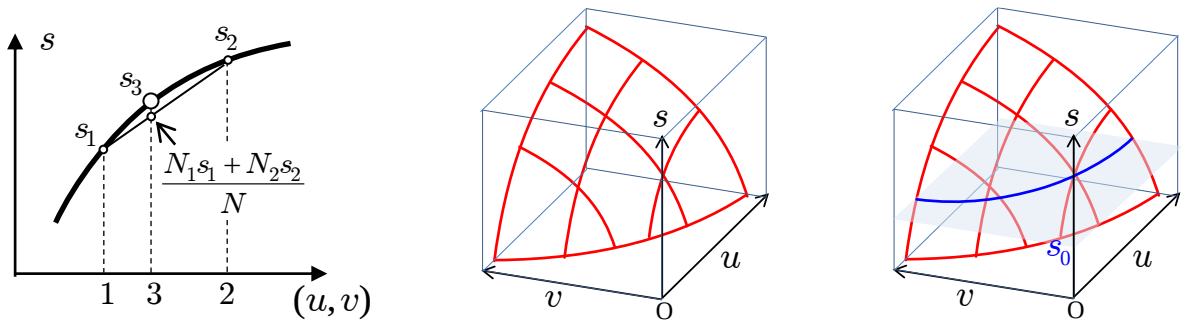
各々が安定で一様な平衡状態$S(U_1,V_1)$,$S(U_2,V_2)$にある粒子数N_1,N_2の2つの部分系が，断熱下で$V_1+V_2=V$を固定して合体したとき，外部からの仕事も生じない孤立系における断熱変化となり，$U_1+U_2=U$も一定に保たれるが，変化の過程で$S(U,V)$は増加する。

この過程により安定で一様な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くときを，u,v,sのような1粒子当たりの量で表すと，(u,v)については，状態1，2を$N_2:N_1$の比で内分する点が状態3となる以下の関係がある。

1	2	合体後 3	1	2	合体後 3
N_1	$+N_2$	$=N$	N_1v_1	$+N_2v_2$	$=Nv_3=V$
N_1u_1	$+N_2u_2$	$=Nu_3=U$	N_1s_1	$+N_2s_2$	$<Ns_3=S$

そこで，$s(u,v)$曲面上で2つの状態間を結んだ下左図のような断面を考えると，任意の状態1，2の組合せによる内分点よりも状態3のs_3が必ず上になる条件は，sの曲線が上に凸であれば満たされる。sはu,vの増加関数なので，このときの$s(u,v)$の全体図は下中図のような上に凸の曲面となる。

合体前後で全系のN,U,Vは一定に保たれるので，合体前の状態を系全体が非一様な場合として捉え直すこともできる。$s(u,v)$が上に凸の曲面であれば，任意の組合せによる非一様な状態の内分点よりも必ず上に位置することで，系全体が一様な合体後の状態が$S(=Ns)$最大の状態となる。（下に凸の場合は備考1）



「2変数の凸関数$f(u,v)$の性質」（参考16）

2点間$(u_0,v_0)-(u_0+\Delta u, v_0+\Delta v)$を結んだ線分上で$f(u,v)$が上に凸の曲線となるためには，$F(t)=f(u_0+t\Delta u, v_0+t\Delta v)$について$0\le t\le 1$で$F''(t)<0$であればよい。ただし，

$$F'(t)=\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial f(u_0+t\Delta u, v_0+t\Delta v)}{\partial u}\Delta u+\frac{\partial f(u_0+t\Delta u, v_0+t\Delta v)}{\partial v}\Delta v$$

$$F''(t)=\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}t^2}=\frac{\mathrm{d}F'}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial^2 f}{\partial u^2}(\Delta u)^2+2\frac{\partial^2 f}{\partial u\partial v}(\Delta u)(\Delta v)+\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}(\Delta v)^2$$

上に凸となる2変数の凸関数では，この不等式が任意の2点間$(u_0,v_0)-(u_0+\Delta u, v_0+\Delta v)$で成り立つはずである。そこで，任意の$(u,v)$と$\Delta u,\Delta v$について，以下の不等式が成立する。

$$\frac{\partial^2 f(u,v)}{\partial u^2}(\Delta u)^2+2\frac{\partial^2 f(u,v)}{\partial u\partial v}(\Delta u)(\Delta v)+\frac{\partial^2 f(u,v)}{\partial v^2}(\Delta v)^2<0$$

ここで，全粒子数N倍することで$s(u,v)N = S(u,v,1)N = S(Nu,Nv,N) = S(U,V,N)$となり（次章），上記「2変数の凸関数の性質」により，以下の不等式が任意の$\Delta U, \Delta V$について常に成り立つ。

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})(\Delta U)^2 + 2(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V})(\Delta U)(\Delta V) + (\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})(\Delta V)^2 < 0$$

そこで，$(\Delta U/\Delta V)$の2次関数が常に負値となる条件として，以下の不等式が得られる。

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_V < 0\,,\ (\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_V(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U < 0 \quad \text{（左の2式から，}(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U < 0\text{ も同時に成立）}$$

1）$(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_V < 0$ から，$0 > (\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_V = (\frac{\partial T^{-1}}{\partial U})_V = -\frac{1}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial U})_V = -\frac{1}{T^2}\frac{1}{C_V} \implies$ 定積熱容量 $C_V > 0$

2）$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U = (\frac{\partial}{\partial V}\frac{p}{T})_U < 0$ については，熱容量や圧縮率の符号を単独で決められる不等式とはならないが，逆にC_Vとκ_Tが正であれば常に成り立つ（章末補3）。

3）$s(u,v)$が，u,vと共に単調に増加し，上に凸の曲面となることから，前項右図のように$s = s_0$一定下の$u(s_0,v)$の曲線は下に凸の減少関数となる（参考16）。

すなわち，Sが一定に保たれる可逆な断熱変化では，

UはVの減少関数：$(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -p < 0$

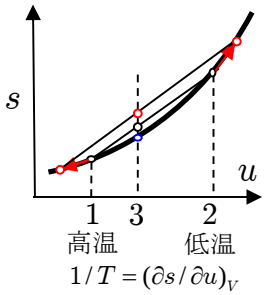
下に凸 $\implies 0 < (\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S = -(\frac{\partial p}{\partial V})_S = -\frac{1}{V}/\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_S = \frac{1}{V}\frac{1}{\kappa_S} \implies$ 断熱圧縮率 $\kappa_S > 0$

4）$(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}) = \frac{-1}{VT^3 C_V \kappa_T} = \frac{-1}{VT^3 C_p \kappa_S} < 0$ の関係も，（7章備考4の公式を利用すれば）以下のように成り立つので，C_Vとκ_Sに関する上の結果と合わせて，$\kappa_T, C_p > 0$ となる。

$$\begin{aligned}
(\text{左辺}) &= (\frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{T})_U(\frac{\partial}{\partial U}\frac{p}{T})_V - (\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{T})_V(\frac{\partial}{\partial V}\frac{p}{T})_U \\
&= -\frac{1}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial V})_U[\frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial U})_V - \frac{p}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial U})_V] + \frac{1}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial U})_V[\frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial V})_U - \frac{p}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial V})_U] \\
&= -\frac{1}{T^3}(\frac{\partial T}{\partial V})_U(\frac{\partial p}{\partial U})_V + \frac{1}{T^3}(\frac{\partial T}{\partial U})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_U \\
&= \frac{1}{T^3}(\frac{\partial T}{\partial U})_V[(\frac{\partial p}{\partial V})_U + (\frac{\partial p}{\partial U})_V(\frac{\partial U}{\partial V})_T] = \frac{1}{T^3}(\frac{\partial T}{\partial U})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_T = \frac{-1}{VT^3 C_V \kappa_T}
\end{aligned}$$

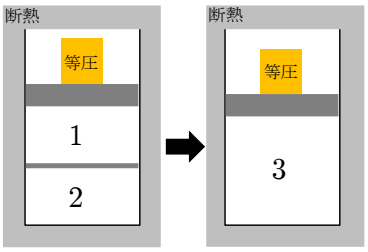
さらに7章備考5より，$C_V\kappa_T = C_p\kappa_S$なので，$= \frac{-1}{VT^3 C_p \kappa_S}$

備考1）もし仮に$S(U,V)$が下に凸であったとき，同種の2物体が熱接触のみを行う状況を考えると，熱容量が負であるため，排熱して昇温する高温物体と加熱されて降温する低温物体の共存が，温度差を拡大しながら続くことになる。右図のように，（平衡状態ではないが）この変化でも全系のエントロピーは増大し，エントロピー増大則に反する変化が起こるわけではない（参考17A）。ただし，章末補7の通り，熱力学不等式が満たされていない右図の1や2の初期状態は揺らぎに対して不安定であり，そもそも第0法則の前提となる安定で一様な熱力学的平衡状態としては存在できない。状態1や2に置かれた途端に揺らぎが成長し，自発的に非一様な状態へと遷移することになる。



一般の状態方程式で表される曲面上にも圧縮率が負となる**不安定状態**が存在しうる（例 ファン・デル・ワールス状態方程式 参考6）。あるいは，安定ではあっても，例えばSがより大きい他の最安定な状態が存在する場合もあり，このような状態は**準安定状態**と呼ばれる。不安定状態や準安定状態が安定に保たれることはなく，最終的には一様な最安定状態，あるいは次章で示されるような粒子の出入りを経た上で複数の部分系が共存する平衡状態に至る。

2. エントロピー $S(H,p)$ について



$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\mathrm{d}p$より，$S$は，$H$の増加関数，$p$の減少関数：

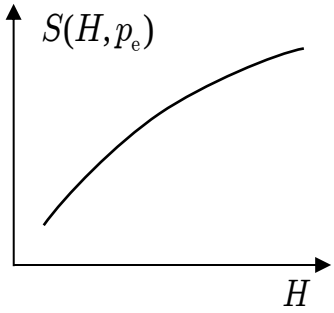
$$(\frac{\partial S}{\partial H})_p = \frac{1}{T} > 0\,,\ (\frac{\partial S}{\partial p})_H = -\frac{V}{T} < 0$$

熱力学第2法則により，断熱下で起こりうる変化は，Sが増加する向きである。

各々が平衡状態$S(H_1,p_\mathrm{e}),S(H_2,p_\mathrm{e})$にある，粒子数$N_1,N_2$の2つの部分系が，断熱・等圧（$p_\mathrm{e}$）下で合体したとき，$H_1+H_2=H$は一定に保たれるが，変化の過程で$S(H,p_\mathrm{e})$は増加する。

この過程により，安定で一様な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くとき，1粒子当たりの量(s,h)として表すと，以下の関係がある。

$$N_1+N_2=N \qquad N_1h_1+N_2h_2=Nh_3 \qquad N_1s_1+N_2s_2<Ns_3$$



そこで，$S(H,p_\mathrm{e})$ vs. Hの曲線が上に凸であればよい。
この状態は(H,p_e)におけるS最大状態となる。

$$\Rightarrow 0 > (\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_p = (\frac{\partial}{\partial H}\frac{1}{T})_p = -\frac{1}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial H})_p = -\frac{1}{T^2}\frac{1}{C_p}$$

$\Rightarrow$ 定圧熱容量 $C_p > 0$

3. ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T,V)$ について

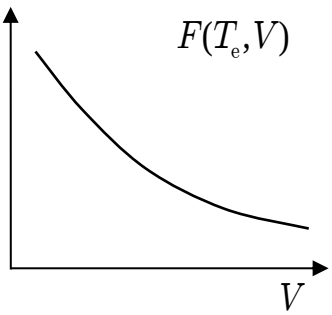
$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$より，$F$は$T,V$の減少関数：$(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S < 0\,,\ (\frac{\partial F}{\partial V})_T = -p < 0$

熱力学第2法則により，等温（T_e）下で外部からの仕事がないときに起こりうる変化は，Fが減少する向きである。

各々が平衡状態$F(T_\mathrm{e},V_1),F(T_\mathrm{e},V_2)$にある，粒子数$N_1,N_2$の2つの部分系が，等温（$T_\mathrm{e}$）下で仕事なしに合体したとき，$V_1+V_2=V$は一定に保たれるが，変化の過程で$F(T_\mathrm{e},V)$は減少する。

この過程により，安定で一様な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くとき，1粒子当たりの量(f,v)として表すと，以下の関係がある。

$$N_1+N_2=N \qquad N_1v_1+N_2v_2=Nv_3 \qquad N_1f_1+N_2f_2>Nf_3$$



そこで，$F(T_\mathrm{e},V)$ vs. Vの曲線が下に凸の減少関数であればよい。
この状態は(T_e,V)におけるF最小状態となる。

$$\Rightarrow 0 < (\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_T = -(\frac{\partial p}{\partial V})_T = -\frac{1}{V}/\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T = \frac{1}{V\kappa_T}$$

$\Rightarrow$ 等温圧縮率 $\kappa_T > 0$，（P.5）

備考2）上記の$S(H,p)$と$F(T,V)$について，$S(H,p)$には断熱・等圧下でHの異なる部分系同士が合体した際の変化の向きとしてS増大がある。もう一つの変数である圧力pが異なる部分系の合体は等圧下という条件には該当しない。また，$F(T,V)$にも等温下で仕事なしにVの異なる部分系同士が合体した際の変化の向きとしてF減少がある。もう一つの変数である温度Tが異なる部分系の合体は等温下という条件には該当しない。

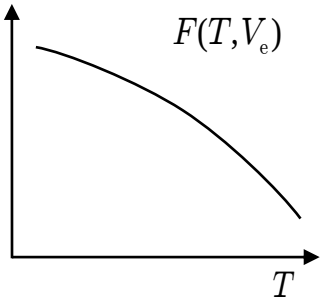
備考3）$S(H_\mathrm{e},p)$ vs. p 曲線の凹凸

熱力学不等式からは，$(\frac{\partial^2 S}{\partial p^2})_H$の正負は不定であり，$S(H_\mathrm{e},p)$ vs. pの曲線の凹凸についても不定となり，状態により変化しうる。（参考16）

備考4）$F(T,V_\mathrm{e})$ vs. T 曲線の凹凸

熱力学不等式により，$F(T,V_\mathrm{e})$ vs. Tの曲線は上に凸の減少関数になる。

$\because\ (\frac{\partial^2 F}{\partial T^2})_V = -(\frac{\partial S}{\partial T})_V = -\frac{C_V}{T} < 0$



4. ギブズ自由エネルギー $G(T,p)$ について （1次相転移への応用P.52）

$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$ と，熱力学不等式より，Gは，

Tの減少関数で上に凸，

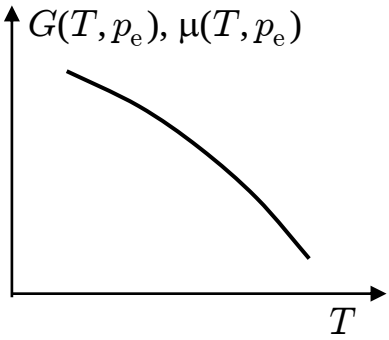
$$(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S < 0$$

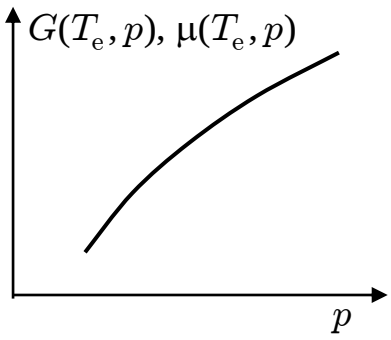
$$(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_p = -(\frac{\partial S}{\partial T})_p = -\frac{C_p}{T} < 0$$

pの増加関数で上に凸

$$(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V > 0$$

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2})_T = (\frac{\partial V}{\partial p})_T = -V\kappa_T < 0$$





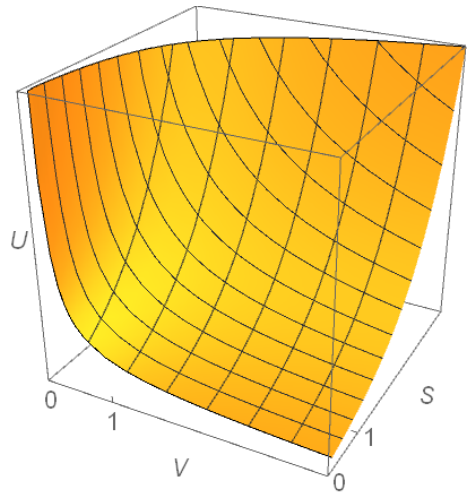
備考5）$G(T,p)$の曲面は上に凸となる。 $\because\ (\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_p, (\frac{\partial^2 G}{\partial p^2})_T < 0$ に加えて，7章備考4の公式から，

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p})^2 - (\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}) = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T + (\frac{\partial S}{\partial T})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial S}{\partial T})_p[(\frac{\partial V}{\partial p})_T + (\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial T}{\partial p})_S] = (\frac{\partial S}{\partial T})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_S$$

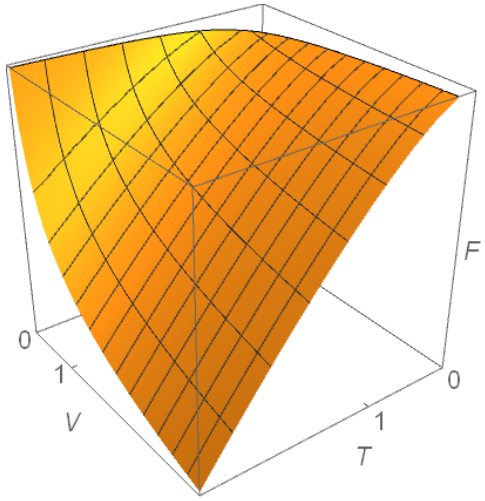
$$= -\frac{VC_p\kappa_S}{T} < 0$$

備考6）単原子理想気体における熱力学関数は以下のように図示される。

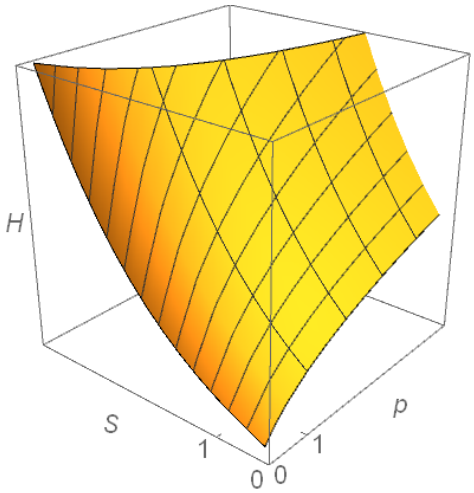
$U(S,V)$　下に凸の曲面（参考動画）
S の増加関数, V の減少関数



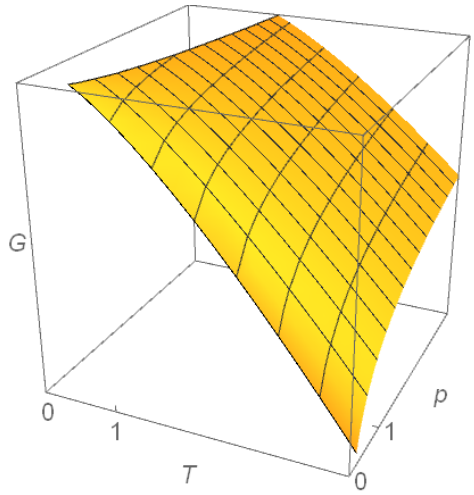
$F(T,V)$
T の減少関数で上に凸, V の減少関数で下に凸



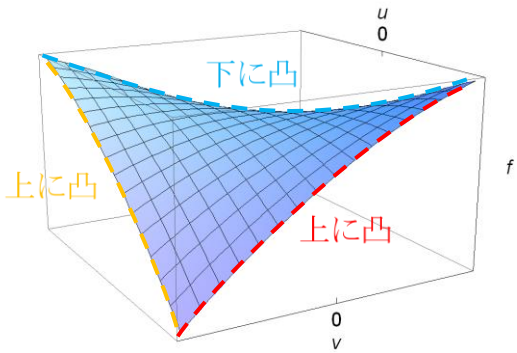
$H(S,p)$
S の増加関数で下に凸, p の増加関数で上に凸



$G(T,p)$　上に凸の曲面
T の減少関数, p の増加関数



備考7）$f(u,v)$ が, 例えば上に凸の曲面となるためには, u軸方向の $(\frac{\partial^2 f}{\partial u^2})_v < 0$ とv軸方向の $(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_u < 0$ だけでは十分ではないことが, $(\frac{\partial^2 f}{\partial u \partial v})^2 - (\frac{\partial^2 f}{\partial u^2})_v (\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_u > 0$ となる右図の例 $f(u,v) = -u^2 + 4uv - v^2$で確認できる（章末補2, 参考16）。



備考8）$C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$ の関係が，αの正負に依らず成り立つ（P.12）。

∵ マクスウェルの関係式を用いて導出した熱力学的状態方程式（P.35）より $(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p = \frac{T\alpha}{\kappa_T}$ となる。なお，この項の正負は体膨張率 $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ が決めている。$(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ の項と合わせて，$C_p - C_V$ は負にはならない。

備考9）$\kappa_T - \kappa_S = -\frac{1}{V}[(\frac{\partial V}{\partial p})_T - (\frac{\partial V}{\partial p})_S] = \frac{TV\alpha^2}{C_p} \geq 0$ の関係が成り立つ。

∵ $(\frac{\partial V}{\partial p})_T - (\frac{\partial V}{\partial p})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T = [(\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial T}{\partial S})_p][-(\frac{\partial V}{\partial T})_p] = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p{}^2(\frac{\partial T}{\partial S})_p = -\frac{TV^2\alpha^2}{C_p} \leq 0$

ただし，7章備考4から，$(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial V}{\partial p})_S + (\frac{\partial V}{\partial S})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ ，$(\frac{\partial V}{\partial S})_p = (\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial T}{\partial S})_p$ ，

また，マクスウェルの関係式から，$(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ が成り立つ。

あるいは，7章備考5の $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}$ および上記備考8から，$C_p(\kappa_T - \kappa_S) = \kappa_T(C_p - C_V) = TV\alpha^2$ より成り立つ。

第8章補足へ

・等エントロピー系の平衡条件
・$f(u,v) = -u^2 + 4uv - v^2$の凸性確認
・$S(U,V)$の$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U$
・$U(S,V)$曲面の凸性，等エントロピー等積下の熱力学的平衡条件
・熱容量，圧縮率の多義性
・熱力学的揺らぎと熱力学不等式との関係
・熱力学関数同士の関係（ルジャンドル変換）

第9章 粒子数が変化する系

相変化や化学反応のように粒子数が変化する系について化学ポテンシャルを定義し，粒子の出入りが生じる部分系間の熱力学的平衡条件を求める。

先ず，多種類の粒子からなる多成分系について，例えば2成分系のGでは以下の関係を前提とする。

$$\lambda G(T,p,N_1,N_2) = G(T,p,\lambda N_1,\lambda N_2) \qquad (*)$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_1\mathrm{d}N_1 + \mu_2\mathrm{d}N_2$$

すなわち，系の分量を単にλ倍する操作により示量変数G, N_1, N_2が増減する変化を(*)式で表し，各種類の粒子が$\mathrm{d}N_i$個増減したときのGの変化量を$\mu_i\mathrm{d}N_i$とする。このとき，(*)式の両辺をλで微分することで，Gは以下のように表される。(参考14)同次関数に関するオイラーの定理 参照

$$G = N_1\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,p,N_2} + N_2\left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,p,N_1} = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$$

一般の多成分系では同様に以下となる。この示強変数となるμ_iが，成分iの化学ポテンシャルである。

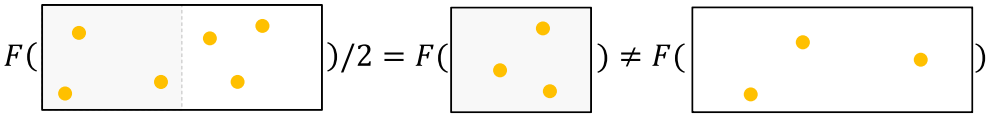
$$G = \sum \mu_i N_i$$

A. 1成分系

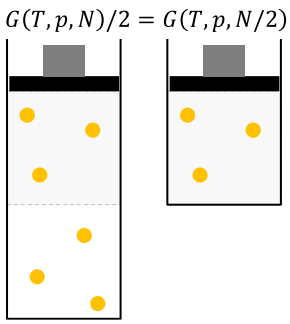
$G = \mu N$であり，化学ポテンシャルは1粒子(あるいは1モル)当たりのギブズ自由エネルギーとなる。

熱力学関数$U(S,V)$，$H(S,p)$，$F(T,V)$，$G(T,p)$は系の分量に比例する示量変数であるが，示強変数T,pの関数である$G(T,p)$に限り，T,p固定下での1粒子当たりの量となるμの粒子数(N)倍として表される。これは，系の分量を単に増減する操作が，1粒子当たりの状態を変化させずに粒子数を増減することに相当し，このとき示量変数S,Vが同時に増減する一方で，示強変数T,pは一定に保たれるからである。

例えば変数T,Vと粒子数Nの熱力学関数$F(T,V,N)$については，粒子数を1/2倍すると，V,Fが1/2倍となり，$F(T,V,N)/2 = F(T,V/2,N/2)$と表され，変数$T,V$固定下の$F(T,V,N/2)$とは異なる。(下図で等式の成り立つ左2つの図では粒子数変化に体積変化が伴うことで1粒子当たりの状態が等しく保たれている。V固定下の右図とは，1粒子当たりの状態が明らかに異なる。)



一方，$G(T,p,N)$のように粒子数N以外の変数が示強変数T,pのみであれば，$G(T,p,N)/2 = G(T,p,N/2)$となる。(右図では，1粒子当たりの状態は同じ，体積は異なるが，pは共通となる。) すなわち以下となる。



$$G(T,p,N) = G(T,p,1)N = \mu(T,p)N$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$$

同様に以下が成り立つ。

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(G - pV) = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(G + TS) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}(G - pV + TS) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

これらの式よりμは，各熱力学関数から以下の拘束条件下で定められる量となる。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

これらは，小文字で表す1粒子当たりの各量について，以下の自明な関係が成り立つことを表す。

$$\mu = \quad g \qquad = f + pv \quad = h - Ts \quad = u - Ts + pv$$ （章末補3）

さらには，$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(\mu N) = \mu \mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu$より，上記$\mathrm{d}G$の関係式から$N\mathrm{d}\mu + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p = 0$が成立し，$\mathrm{d}\mu, \mathrm{d}T, \mathrm{d}p$は独立ではないことが分かる。これも同様に1粒子当たりの量（$S = sN, V = vN$）で書き直すと，$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$に相当する以下の自明な関係を意味する。

$$\mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}p$$

B. 多成分系

多成分系では，$G = \sum \mu_i N_i$の関係から，以下の置き換えを行うことになる。

$$\mu \mathrm{d}N \Rightarrow \sum \mu_i \mathrm{d}N_i \qquad N\mathrm{d}\mu \Rightarrow \sum N_i \mathrm{d}\mu_i$$

また，μ_i, U, V, S等には成分混合の影響も含まれる（11章，発展1）。

特に，$\sum N_i \mathrm{d}\mu_i + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p = 0$，あるいは等温・等圧下での$\sum N_i \mathrm{d}\mu_i = 0$は，ギブズ＝デュエムの関係式と名付けられており，下記のように多成分系における式変形を容易にする。

例えば2成分系では，$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$，$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2) = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_1 \mathrm{d}N_1 + \mu_2 \mathrm{d}N_2$により，$N_1 \mathrm{d}\mu_1 + N_2 \mathrm{d}\mu_2 = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$のギブズ＝デュエムの関係式が得られる。

このとき，$g = G/N = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$（$N = N_1 + N_2$ 固定，$x_i = N_i/N$）について，等温・等圧下では$x_1 \mathrm{d}\mu_1 + x_2 \mathrm{d}\mu_2 = 0$となる。2成分混合系の$\mu_1, \mu_2$は等温・等圧下でも濃度$x_1, x_2$と共に変化するが（章末補5），その依存性は独立ではないことを意味する。この関係と，自明な関係$\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2 = 0$から以下が得られる。

$$\mathrm{d}g = \mathrm{d}(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) = \mu_1 \mathrm{d}x_1 + \mu_2 \mathrm{d}x_2 + x_1 \mathrm{d}\mu_1 + x_2 \mathrm{d}\mu_2 = (\mu_1 - \mu_2)\mathrm{d}x_1$$

全粒子数Nが一定に保たれない場合でも，例えば多成分系の化学反応について同様の関係が成り立つ（11章）。

なお，粒子単位で$\sum \mu_i \mathrm{d}N_i$と表記するのではなく，物質量n_iのモル単位で$\sum \mu_i \mathrm{d}n_i$としたときの$\mu_i(T, p, \{n_j\})$（ただし$\{n_j\} = n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$）のように，等温・等圧下における多成分系でモル単位の無限小成分変化で定義される量は一般に部分モル量と呼ばれる。他に部分モル体積などがある（参考14）。

粒子の出入りが可能な2つの部分系A－B間の熱力学的平衡条件：

気相－液相の共存のような，複数の部分系の共存が平衡状態となる場合，部分系の状態が安定であることに加えて，示強変数の釣り合い $T_\mathrm{A} = T_\mathrm{B}$，$p_\mathrm{A} = p_\mathrm{B}$，$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{B}$ が条件となることを以下で示す。

平衡の種類	平衡の指標となり 示強変数となる状態量	状態変化を表す 示量変数	エネルギーの次元をもつ 移動量
熱平衡	温度 T	エントロピー S	伝熱量 $Q = T\Delta S$
力学平衡	圧力 p	体積 V	仕事量 $W = -p\Delta V$
相平衡 化学平衡	化学ポテンシャル μ	粒子数 N	化学仕事量 $\mu\Delta N$

1. 断熱・等積系（孤立系）

$$\left.\begin{array}{l}\text{等積：}V_\mathrm{A}+V_\mathrm{B}=V\ (\text{一定})\\ \text{断熱＋等積：}U_\mathrm{A}+U_\mathrm{B}=U\ (\text{一定})\\ \text{全粒子数：}N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}=N\ (\text{一定})\end{array}\right\}\Rightarrow\ \text{断熱下の平衡で}\ S_\mathrm{A}+S_\mathrm{B}=S\ \text{最大}$$

1）熱力学的平衡条件なので，2つの部分系は少なくとも熱接触している。

A-B間で熱接触のみを行う場合には，伝熱により$U_\mathrm{A}, U_\mathrm{B}$のみが変化しうる。

このとき，$\delta U_\mathrm{A}\ (=-\delta U_\mathrm{B})$が生じたときの変化が$\delta S=0$となる極値条件は$\dfrac{\partial S}{\partial U_\mathrm{A}}=0$であり，

$\mathrm{d}S=\dfrac{1}{T}\mathrm{d}U+\dfrac{p}{T}\mathrm{d}V-\dfrac{\mu}{T}\mathrm{d}N$より，$\dfrac{1}{T_\mathrm{A}}=\dfrac{1}{T_\mathrm{B}}\Rightarrow T_\mathrm{A}=T_\mathrm{B}\ (=T_0)$と表される。熱平衡を意味する。

$$\because\ \frac{\partial S}{\partial U_\mathrm{A}}=\frac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial U_\mathrm{A}}+\frac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial U_\mathrm{A}}=\frac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial U_\mathrm{A}}-\frac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial U_\mathrm{B}}=0\ \ (\because\ \mathrm{d}U=\mathrm{d}U_\mathrm{A}+\mathrm{d}U_\mathrm{B}=0)\ \Rightarrow\ \frac{1}{T_\mathrm{A}}=\frac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial U_\mathrm{A}}=\frac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial U_\mathrm{B}}=\frac{1}{T_\mathrm{B}}$$

2）等温T_0下で，$\delta V_\mathrm{A}\ (=-\delta V_\mathrm{B})$に伴う変化が$\delta S=0$となる極値条件は$\dfrac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial V_\mathrm{A}}-\dfrac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial V_\mathrm{B}}=0$であり，

$\dfrac{p_\mathrm{A}}{T_0}=\dfrac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial V_\mathrm{A}}=\dfrac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial V_\mathrm{B}}=\dfrac{p_\mathrm{B}}{T_0}\Rightarrow p_\mathrm{A}=p_\mathrm{B}$と表される。力学平衡を意味する。

3）等温T_0下で，$\delta N_\mathrm{A}\ (=-\delta N_\mathrm{B})$に伴う変化が$\delta S=0$となる極値条件は$\dfrac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial N_\mathrm{A}}-\dfrac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial N_\mathrm{B}}=0$であり，

$-\dfrac{\mu_\mathrm{A}}{T_0}=\dfrac{\partial S_\mathrm{A}}{\partial N_\mathrm{A}}=\dfrac{\partial S_\mathrm{B}}{\partial N_\mathrm{B}}=-\dfrac{\mu_\mathrm{B}}{T_0}\Rightarrow \mu_\mathrm{A}=\mu_\mathrm{B}$と表される。相平衡・化学平衡を意味する。

熱力学的平衡を考える上で前提とされた熱平衡と力学平衡に新たに加わる3番目の条件である。

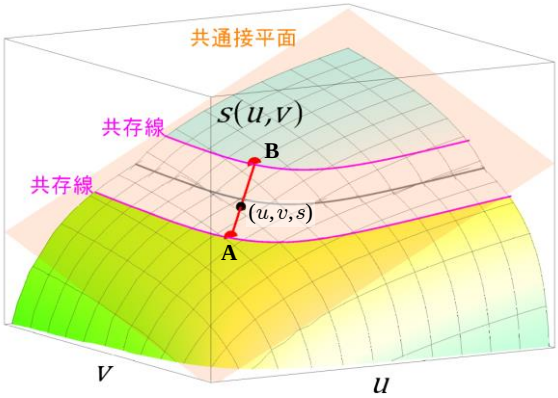
4）極大条件 $\dfrac{\partial^2 S}{\partial {U_\mathrm{A}}^2}=\dfrac{\partial^2 S_\mathrm{A}}{\partial {U_\mathrm{A}}^2}+\dfrac{\partial^2 S_\mathrm{B}}{\partial {U_\mathrm{B}}^2}<0$ などは，A，B各部分系の状態の安定性を保証する以下の熱力学不等式により，満足されている。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}<0\ ,\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N}<0$$ （<u>P.39</u>）

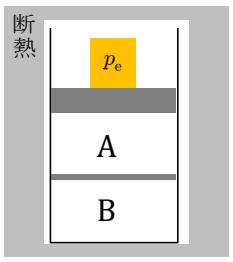
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{U,V}=u^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)+2uv\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)+v^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)<0$$ （<u>章末補4</u>，<u>参考17B</u>）

以上の条件を，1粒子当たりの量(u,v,s)で考える。

$u_\mathrm{A}N_\mathrm{A}+u_\mathrm{B}N_\mathrm{B}=uN$，$v_\mathrm{A}N_\mathrm{A}+v_\mathrm{B}N_\mathrm{B}=vN$，$s_\mathrm{A}N_\mathrm{A}+s_\mathrm{B}N_\mathrm{B}=sN$ を満たす共存状態は，共存する点A$(u_\mathrm{A},v_\mathrm{A},s_\mathrm{A})$と点B$(u_\mathrm{B},v_\mathrm{B},s_\mathrm{B})$を結ぶ線分を$N_\mathrm{B}$: N_Aの比に内分する点で可能となる。$T_\mathrm{A}=T_\mathrm{B}(=T_0)$，$p_\mathrm{A}=p_\mathrm{B}(=p_0)$，$\mu_\mathrm{A}=\mu_\mathrm{B}(=\mu_0)$であり，$\mu=u-Ts+pv$なので，2点A，Bは傾き$(\partial s/\partial u)_v=1/T_0$，$(\partial s/\partial v)_u=p_0/T_0$と切片$(\mu_0,0,0)$を共通とする**接平面**$u-T_0s+p_0v=\mu_0$の上にある（右図）。また，**共通接平面**をもつ2つの状態は各曲面上で共存線をつくる。2つの共存線に挟まれた領域で共存以外の可能な状態は，一方が単独で存在する場合であるが，両曲面$s_{\mathrm{A,B}}(u,v)$は熱力学不等式から各々上に凸であり，単独で存在しているときよりも線分AB上の共存状態の方がsは大きくなり，共存状態でsは確かに最大となる。



2. 断熱・等圧(p_e)系



断熱＋等圧: $H_A + H_B = H$ (一定)
全粒子数: $N_A + N_B = N$ (一定)
$\Longrightarrow$ 断熱下の平衡で $S_A + S_B = S$ 最大

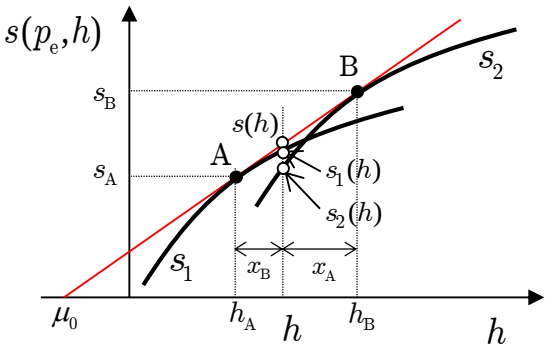
極値条件 $\dfrac{\partial S}{\partial H_A} = \dfrac{\partial S}{\partial N_A} = 0$ と, $\mathrm{d}S = \dfrac{1}{T}\mathrm{d}H - \dfrac{V}{T}\mathrm{d}p - \dfrac{\mu}{T}\mathrm{d}N$ より,

$$T_A = T_B\,, \mu_A = \mu_B$$

極大条件も満足されている。$(\dfrac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N} < 0$ （P.40）

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})_{H,p} = h^2(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N} < 0$$ （章末補4, 参考17B）

このとき1粒子当たりの量(h, s)で考えると, 部分系AとBの共存状態は, 共存する点A(h_A, s_A)と点B(h_B, s_B)を結ぶ線分を$x_B : x_A$の比に内分しうる線分内($h_A < h < h_B$)で可能となり, $x_A : x_B$の割合でA, Bが共存する。共存を表す2点A, Bでは, $T_A = T_B = T_0$, $\mu_A = \mu_B = \mu_0$であり, $\mu = h - Ts$なので, 下図中の2点のように, 接線 $s = h/T_0 - \mu_0/T_0$が共通になる。共存状態にあるときの$s(h)$は共通接線を内分する点であり, $s_1(h), s_2(h)$の各曲線は上に凸なので, 断熱・等圧下の共存状態でsは確かに最大となる。



・$N_A + N_B = N$

$x_A = \dfrac{N_A}{N}\,, x_B = \dfrac{N_B}{N}$

$\Longrightarrow x_A + x_B = 1$

・$N_A h_A + N_B h_B = Nh$

$\Longrightarrow x_A h_A + x_B h_B = h$

・$N_A s_A + N_B s_B = Ns$

$\Longrightarrow x_A s_A + x_B s_B = s$

・$s(h) > s_1(h), s_2(h)$

備考1）上に凸となる2つの曲線$s(p_e, h)$に関する幾何学的な条件として全系のS最大の条件を捉えると, 基本的には上にある側の部分系が最安定となることを意味する。ただし, 2本の曲線が交差する近傍では, 上にある側の単独系が必ずしもS最大の状態とはならない。ある一定の傾き$1/T_0$をもつ直線を上から降ろしていくと, 交差する近傍では, 両曲線上2点A, Bで共通接線となる。上述の通り, この2点を内分する点では, 2つの部分系が共存することで$S = sN$最大の状態となる。この2点では力学平衡(p_e共通)と熱平衡(T_0共通)が満たされており, さらには切片$(\mu_0, 0)$が共通のμを意味する。すなわち, 3番目の共存条件$\mu_A = \mu_B$が結論される。
前述の$s(u, v)$についても, 共通接平面に関して同様の関係にある。(参考6L)

3. 等温(T_e)・等積系

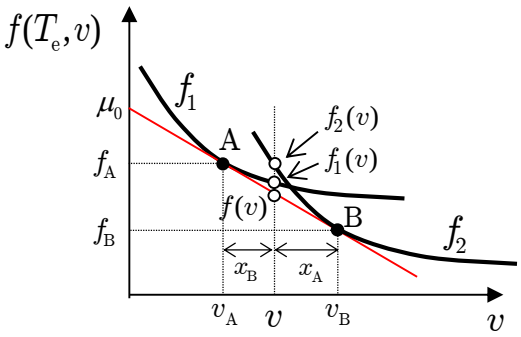
$$\left.\begin{array}{l}\text{等積：}V_A+V_B=V\ (\text{一定})\\ \text{全粒子数：}N_A+N_B=N\ (\text{一定})\end{array}\right\}\Longrightarrow \text{等温・等積下の平衡で}\ F_A+F_B=F\ \text{最小}$$

極値条件 $\dfrac{\partial F}{\partial V_A}=\dfrac{\partial F}{\partial N_A}=0$ と，$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N$ より，$p_A=p_B$,$\mu_A=\mu_B$

極小条件も満足されている。$\left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N}>0$ （P.40）

$\left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V}=v^2\left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N}>0$ （章末補4，参考17B）

このとき1粒子当たりの量(v,f)で考えると，部分系AとBの共存状態は，共存する点A(v_A,f_A)と点B(v_B,f_B)を結ぶ線分をx_B:x_Aの比に内分しうる線分内$(v_A<v<v_B)$で可能となり，x_A:x_Bの割合でA，Bが共存する。共存を表す2点A，Bでは，$p_A=p_B=p_0$，$\mu_A=\mu_B=\mu_0$であり，$\mu=f+pv$なので，下図中の2点のように，接線 $f=-p_0v+\mu_0$が共通になる。共存状態にあるときの$f(v)$は共通接線を内分する点であり，$f_1(h),f_2(h)$の各曲線は下に凸なので，等温・等積下の共存状態でfは確かに最小となる。



・$N_A+N_B=N$

$x_A=\dfrac{N_A}{N}$,$x_B=\dfrac{N_B}{N}$

$\Longrightarrow x_A+x_B=1$

・$N_Av_A+N_Bv_B=Nv$

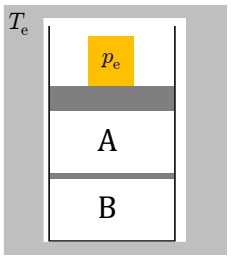
$\Longrightarrow x_Av_A+x_Bv_B=v$

・$N_Af_A+N_Bf_B=Nf$

$\Longrightarrow x_Af_A+x_Bf_B=f$

・$f(h)<f_1(h),f_2(h)$

4. 等温(T_e)・等圧(p_e)系 （1次相転移への応用P.51）



全粒子数一定：$N_A+N_B=N$ (一定)

$\Longrightarrow$ 等温・等圧下の熱平衡で $G_A+G_B=G$ 最小

$G(T_e,p_e)=\mu_A(T_e,p_e)N_A+\mu_B(T_e,p_e)N_B$ ：

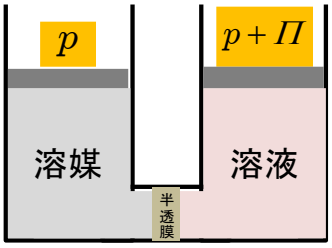
等温・等圧下では，$\mu_A(T_e,p_e)$と$\mu_B(T_e,p_e)$は一意的に値が決まっている。

・$\mu_A(T_e,p_e)\neq\mu_B(T_e,p_e)$のとき，より低い方の部分系のみの状態$(N_A,N_B)=(N,0)$ or $(0,N)$が，G最小の最安定状態となり，部分系AとBは共存しない。

・$\mu_A(T_e,p_e)=\mu_B(T_e,p_e)\ (=\mu_0)$のとき，$G(T_e,p_e)=\mu_0N$となり変化しないので，任意の$N_A/N_B$比で部分系AとBが共存する。

備考2）以下の例のように，力学的釣合いが等しい圧力を意味しない特殊な区切りもある。
なお，1)から3)では全体が等温に保持されていることを前提とする。また，vをモル体積として $(\frac{\partial\mu}{\partial p})_T = v > 0$ であり，$\Delta p \cong 1$ 気圧程度の液体や固体では，$\mu(T, p+\Delta p) \cong \mu(T,p) + v\Delta p$ となる（発展4補2）。

1）浸透圧



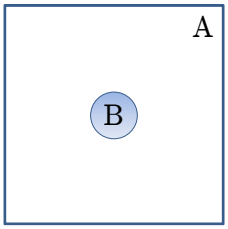
2つの部分系が固定壁により区切られ，この固定壁が小さな分子だけを透す膜（半透膜）でできているとする。一方に半透膜を通る溶媒のみ，もう一方に溶液（溶媒と半透膜を通らない溶質）を入れておくと，半透膜を通して溶媒が溶液側へと浸透していき，固定壁なので溶液側の圧力がより高くなる。このときの2つの部分系間の平衡は溶媒分子の化学平衡で決まる。

$$\mu^0_{\mathrm{solv}}(T,p) = \mu_{\mathrm{solv}}(T, p+\Pi, x_{\mathrm{solv}})$$

ただし，μ^0_{solv}は純溶媒の化学ポテンシャル，x_{solv}は溶媒のモル分率である。圧力差Πを溶液の浸透圧という。

理想溶液として扱える希薄溶液では，理想気体（P.57）と同様に $\mu_{\mathrm{solv}}(T,p,x_{\mathrm{solv}}) \cong \mu^0_{\mathrm{solv}}(T,p) + RT\ln x_{\mathrm{solv}}$ と表される。そこで $\mu_{\mathrm{solv}}(T,p+\Pi,x_{\mathrm{solv}}) \cong \mu_{\mathrm{solv}}(T,p,x_{\mathrm{solv}}) + \Pi v_{\mathrm{solv}} = \mu^0_{\mathrm{solv}}(T,p) + RT\ln x_{\mathrm{solv}} + \Pi v_{\mathrm{solv}}$から，上の化学平衡の等式により$\Pi v_{\mathrm{solv}} = -RT\ln x_{\mathrm{solv}} \cong RTx_{\mathrm{soln}}$となり（∵溶質モル分率$x_{\mathrm{soln}} = 1 - x_{\mathrm{solv}} \ll 1$），$x_{\mathrm{soln}}/v_{\mathrm{solv}} \cong n_{\mathrm{soln}}/(n_{\mathrm{solv}}v_{\mathrm{solv}}) \cong n_{\mathrm{soln}}/V$ から，$\Pi = (n_{\mathrm{soln}}/V)RT$ と表されるファント・ホッフの法則の表式が得られる。溶液側を過圧すれば溶媒分子が逆浸透するので，水の精製などに利用できる。

2）ギブズ＝トムソン効果（参考19）



2つの部分系が固相―液相や液相―気相（次章 相平衡）など2相の共存系であるとき，相境界（界面）が2相の区切りとなる。

右図のように微小B相が母相A相に取り囲まれているとき，界面張力の作用により，微小B相の内圧＞母相A相による外圧，として力学的な釣合いが保たれる（ラプラスの式）。このとき両相の相平衡は以下となる。

$$\mu_{\mathrm{A}}(T,p) = \mu_{\mathrm{B}}(T, p+\Delta p)$$

この関係式を圧力差$\Delta p > 0$に関して展開した表式をギブズ＝トムソンの式と呼ぶ。Δpは界面張力に比例し，微小相のサイズに反比例する。$\mu(T,p+\Delta p) \cong \mu(T,p) + v\Delta p > \mu(T,p)$なので，母相A相と平衡にある微小B相は$\mu_{\mathrm{A}}(T,p) > \mu_{\mathrm{B}}(T,p)$の関係にあり，新たなB相の発生（核形成）には過冷却が必要となることを意味する。

3）空気中の液体と蒸気の平衡（発展4）

空気中で大気圧下にある液体と平衡にある蒸気の分圧は，共存線上（次章）で互いに等しい圧力下にある時の飽和蒸気圧とは異なるはずである。ただし水の例のように，この分圧は飽和蒸気圧にほぼ等しい。

水と水蒸気が互いに異なる圧力（大気圧と分圧）で力学平衡にあるため，100 ℃未満の水を入れて大気圧に保たれた容器内では共存するはずのない水蒸気が，空気中では安定に保たれる。

4）気体の熱力学的平衡への重力場の影響（参考23）

気体の熱力学的平衡への重力場の影響については，高さ方向に仮想的に区分された気体の全エントロピー最大の条件から，温度は高度に依らず互いに等しいことが示される。なお，実際の大気圏内では，太陽光による地表の加熱と大気圏上層からの宇宙空間への排熱に伴う伝熱（対流）により，非平衡下の温度勾配が生じている。

力学平衡については，高さ方向Δz毎の区分とすることにより，mを気体のモル質量，gを重力加速度として，$(v/\Delta z)\Delta p = -mg < 0$と表され，静水圧平衡の式 $(\frac{\partial p}{\partial z})_T = -\frac{mg}{v}$ が得られる。理想気体では，$(\frac{\partial p}{\partial z})_T = -\frac{mg}{RT}p$ から，$p(z) = p_0\exp[-\frac{mgz}{RT}]$ となる。すなわち，外場（重力場）下の力学平衡では圧力は一様にはならない。

また，化学ポテンシャルの釣合いについては，位置エネルギー分$mg\Delta z$の差が生じ$\mu(T,p+\Delta p, z+\Delta z) + mg\Delta z = \mu(T,p,z)$ となる。$\mu(T,p+\Delta p,z+\Delta z) \cong \mu(T,p,z+\Delta z) + v\Delta p$なので，$v\Delta p = -mg\Delta z$と表される力学平衡から$\mu(T,p,z+\Delta z) = \mu(T,p,z)$となり，等温等圧下における自明な関係を表す。

第9章補足へ

・$\mu\Delta N$はエネルギー移動量か

・等エントロピー下の可逆な粒子数変化は断熱過程か

・$F(T,V,N)$は示強変数の関数として表せないのか

・$S(U,V,N)$などの粒子数Nに関する熱力学不等式

・多成分系の化学ポテンシャルμ_iの変数

第10章 相平衡

粒子の出入りが可能な部分系間の平衡の具体例として，相平衡を考察する。

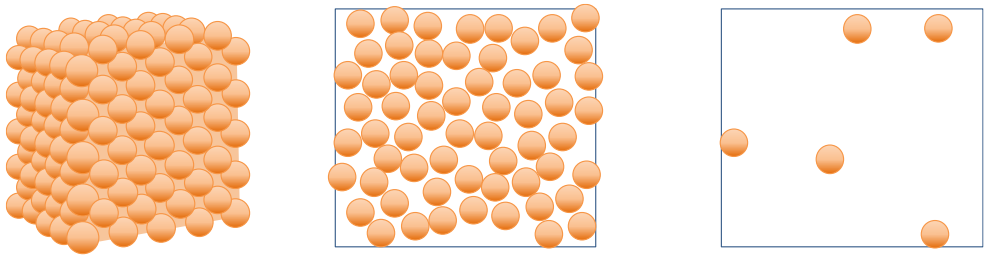
相：体積（密度）やエントロピーなどで特徴づけられる物質の状態。 例）固体，液体，気体

相転移：物質の状態に質的な変化が生じ，別な相へと変わる現象を相転移と呼ぶ。固体－液体－気体間の相転移は特定の温度と圧力で不連続的に生じる。このような相変化を1次相転移と呼ぶ。1次相転移ではギブズ自由エネルギー$G(T,p)$（化学ポテンシャル$\mu(T,p)$）に交差が生じ，体積やエントロピーに相当するG,μの1次の微分係数（接線の傾き）に不連続的変化である飛びが生じる。一方，連続的な状態変化による相転移もあり，連続転移と呼ぶ。2次相転移もその一つであり，1次の微分係数は連続的に変化し，2次の微分係数に飛びや発散などの不連続的変化が生じる（参考6K）。

1次相転移の例：

$$\text{固体} \underset{\text{凝固}}{\overset{\text{融解}}{\rightleftarrows}} \text{液体} \underset{\text{凝縮}}{\overset{\text{蒸発}}{\rightleftarrows}} \text{気体} \qquad \text{固体} \underset{\text{凝華}}{\overset{\text{昇華}}{\rightleftarrows}} \text{気体}$$

対称性の違い
- 固体：3次元的に分子・原子が規則正しく配列した状態
- 流体：不規則な配列，密度の違い
  - 液体
  - 気体

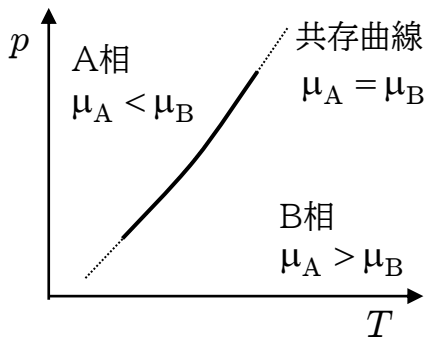


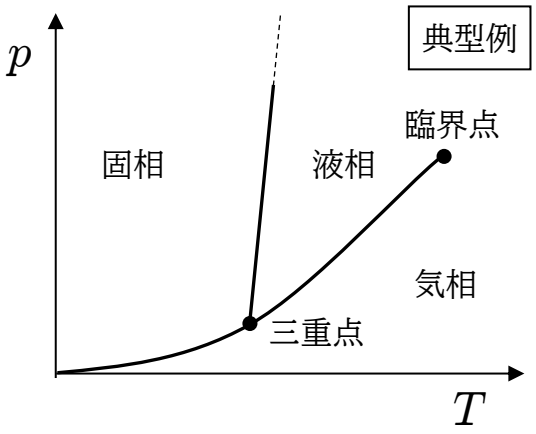
（参考動画）

相図：

$p(T)$相図：等温等圧系では，化学ポテンシャル$\mu(T,p)$が最小の相（状態）が現れる（P.48）。

共存曲線（融解曲線，蒸気圧曲線，昇華曲線），3重点，臨界点

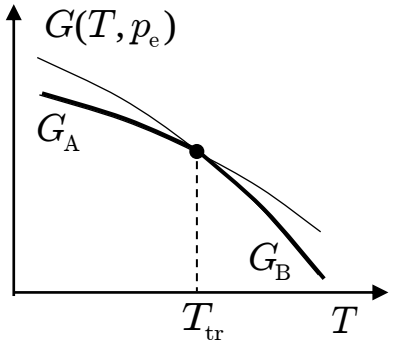


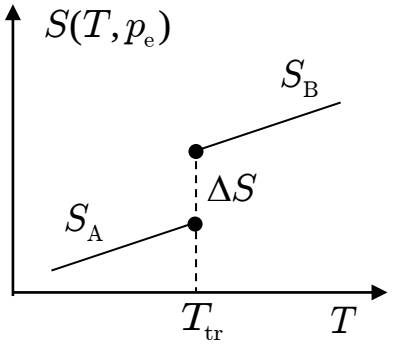


備考1）気体（gas）については，加圧により液化や固化しうる臨界温度以下の状態を「蒸気（vapor）」と呼ぶ場合がある。

1次の相転移では化学ポテンシャル(ギブズ自由エネルギー)の交差により，安定相が交代する。

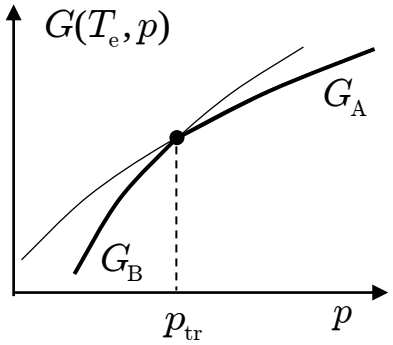
1)温度変化による1次相転移： 接線(1次導関数S)の不連続的変化(P.41(4))。

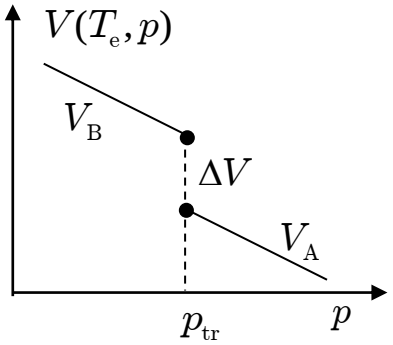




低温相(A相)$S_A < S_B$高温相(B相)であり，必ず，高温相が高エントロピー相となる。
Sの不連続的変化は潜熱 $L\ (= T_{tr}\Delta S)$の吸発熱を意味する。昇温で吸熱，降温で発熱。
なお，右上図のA, B 相単独域での$S(T)$は，増加関数$(\partial S/\partial T)_p = C_p/T > 0$となる。

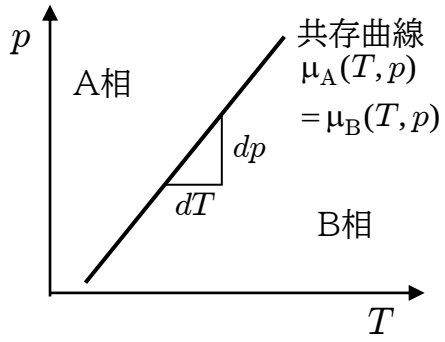
2)圧力変化による1次相転移： 接線(1次導関数 V)の不連続的変化(P.41(4))。





低圧相(B相)$V_B < V_A$高圧相(A相)であり，必ず，高圧相が小体積(高密度)相となる。
なお，右上図のA, B 相単独域での $V(p)$は，減少関数$(\partial V/\partial p)_T = -\kappa_T V < 0$となる。

クラペイロン＝クラウジウスの式



共存曲線の傾き： $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta S}{\Delta V} = \dfrac{L}{T_{tr}\Delta V}$

ただし，T_{tr}は相転移温度，$L = T_{tr}\Delta S$は潜熱。

証明)共存線上の2点 $(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p)$ と (T,p) で，

$$\begin{cases} \mu_A(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) = \mu_B(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) \\ \mu_A(T,p) = \mu_B(T,p) \end{cases}$$

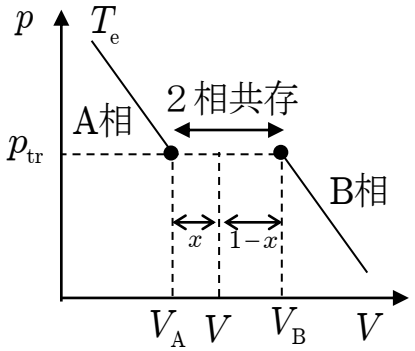
$\mathrm{d}\mu = \mu(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) - \mu(T,p) = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}p$ なので，$-s_A\mathrm{d}T + v_A\mathrm{d}p = -s_B\mathrm{d}T + v_B\mathrm{d}p$

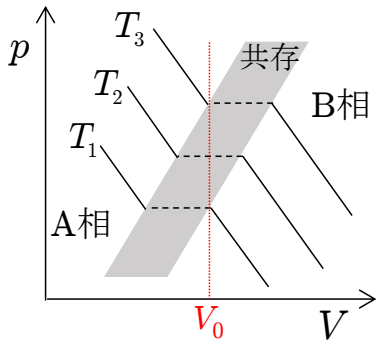
すなわち，$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{s_B - s_A}{v_B - v_A} = \dfrac{\Delta S}{\Delta V}$

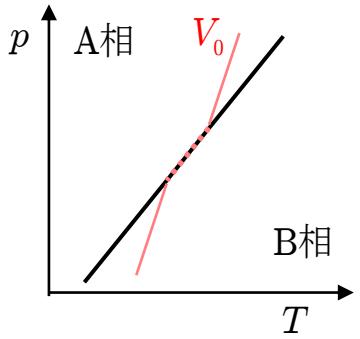
共存領域：

$p(V)$ 相図（下左図： 前項右図の$x-y$軸を入れ替えたもの）における等温線上の2相共存領域では，$V_A < V < V_B$の体積VでA，B2相が共存する。等温・等圧(T_e, p_{tr})下の共存であり，$\mu_A = \mu_B$なので，どのような割合でもA，B2相は共存できる。そこで，全体積が $(1-x)V_A + xV_B = V$を満足する割合$1-x:x$で共存すればよい。（注： 前章のように1粒子当たりの体積v間の関係式として表すと $(1-x)v_A + xv_B = v$となる。この両辺に全粒子数Nを掛けた関係式と思えばよい。）

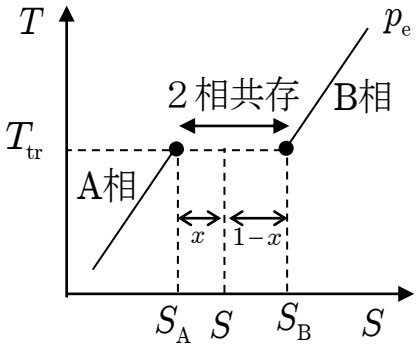
例えば，等温下でピストンを引くことで体積を膨張させる操作を行うとき，A相安定域では圧力が単調に低下していくのみであるが，相転移圧力p_{tr}に達すると圧力は一旦下がらなくなり，A，B2相が共存し始める。等温等圧下でピストンを引き続けるとB相の割合が増え，最終的にB相安定域に達した後は，再び圧力が単調に低下していく。$p(V)$相図における共存領域は様々な形状を取り得るが，例えば下中図のように描かれる。またこのときの$p(T)$相図中の定積V_0下の変化の曲線（等密度線）は下右図のようになる。



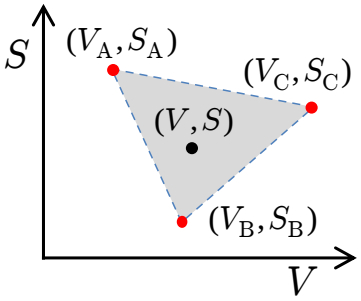




$T(S)$相図（右図）でも同様に，等圧p_e下で加熱することでエントロピーを上昇させる操作を行うとき，A相安定域では温度が単調に上昇していくのみであるが，相転移温度T_{tr}に達すると温度は一旦上がらなくなり，A，B2相が共存し始める。等温等圧下で引き続き加熱するとB相の割合が増え，最終的にB相安定域に達した後は，再び温度が単調に上昇していく。



3相共存状態（3重点）では，共通の温度と圧力(T_{tr}, p_{tr})下で$\mu_A = \mu_B = \mu_C$の関係にあり，任意の割合でA(V_A, S_A)，B(V_B, S_B)，C(V_C, S_C)の3相が共存できる。そこで，右の$S(V)$相図中の三角内の領域に系の全体積Vと全エントロピーSがあるとき，$xV_A + yV_B + zV_C = V$，$xS_A + yS_B + zS_C = S$，$x+y+z=1$を満足する割合$x:y:z$で3相が共存する。（参考6L）



備考2）2019年5月20日まで絶対温度の定義には水の三重点（273.16 K, 611.73 Pa）が用いられていた。

共存領域での以上の振る舞いは，ル・シャトリエの法則（平衡移動の法則）として以下のようにまとめられる。

ル・シャトリエの法則（平衡移動の法則）：主に化学平衡（次章）に対して成り立つとされる本法則は，相平衡や化学平衡などの平衡状態にある系に外部から操作を行うとき，その影響による変化を打ち消す向きに自発的な変化が起こり，平衡が移動する現象を指す。

上記のような共存状態にある系では，

1）等温下でピストンを押したとき，圧力が上昇する代わりに，相転移による体積収縮ΔVが起こり，分率が変化する（相平衡が移動する）。

2）等圧下で加熱したとき，温度が上昇する代わりに，相転移による吸熱$T_{\mathrm{tr}}\Delta S$が起こり，分率が変化する（相平衡が移動する）。

以上のような共存状態にある系では，温度と圧力が保たれたまま相平衡が移動し，伝熱と体積変化が同時に生じることになる。

なお，非平衡下の不可逆変化には，この法則は必ずしも当てはまらない。例えば冷結晶化と呼ばれる現象では，ガラス状態からの加熱昇温に伴い（吸熱ではなく）発熱しながら高温でより高速に結晶化が進む。過冷却状態での結晶化速度の温度依存性により決まる現象である。

ギブズの相律：多成分系の相図を示強変数で描いたときの多相の共存境界の次元をfとするとき，$f = \nu - n + 2$ となる。ただし，ν 種類の成分（$j = 1,2,\cdots,\nu$），n 個の相（$i = 1,2,\cdots,n$）の場合。

例）1成分系（$\nu = 1$）の$p(T)$相図では，2相共存（$n = 2$）は，共存線（$f = 1$）
3相共存（$n = 3$）は，三重点（$f = 0$）となる。

証明）前章で示されたように，多相（部分系）間の平衡の指標となる状態量は示強変数 p, T, μであり，これらの量が共存相間で共通となることで熱力学的平衡が保たれる。多成分系では，さらに加えて，各相内の各成分の濃度C_j^iも示強変数となる。そこで，各相の状態は p, T, C_j^iで指定できることになり，i相内のj成分の化学ポテンシャルが$\mu_j^i(p, T, C_{j'}^i)$ （$j' = 1,2,\cdots,\nu$）と表されることになる。

このときの共存境界の次元（自由度の数）は，（変数の総数）－（関係式の総数）となるはずである。

1）変数としては，p, Tに加え，C_j^iが νn 個あるので，変数の総数は $\nu n + 2$ 個となる。

2）各相内での濃度の間には，以下の n 個の自明な関係式（定義式）がある。

$$C_1^i + C_2^i + \cdots + C_\nu^i = 1 \quad (i = 1,2,\cdots,n)$$

3）n 個の相の共存は，ν 個ある各成分の化学ポテンシャルが，n 個の相の間で共通となることで成り立つ。

$$\mu_j^1 = \mu_j^2 = \cdots = \mu_j^n \quad (j = 1,2,\cdots,\nu)$$

上式は，計 $\nu(n-1)$ 個の関係式となる。

2），3）より，関係式の総数は $n + \nu(n-1)$ 個となる。

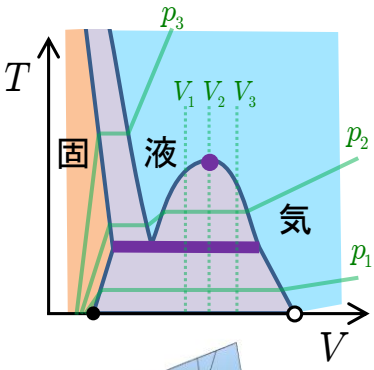
以上より，共存境界の次元（自由度の数）fは，以下のように表される。

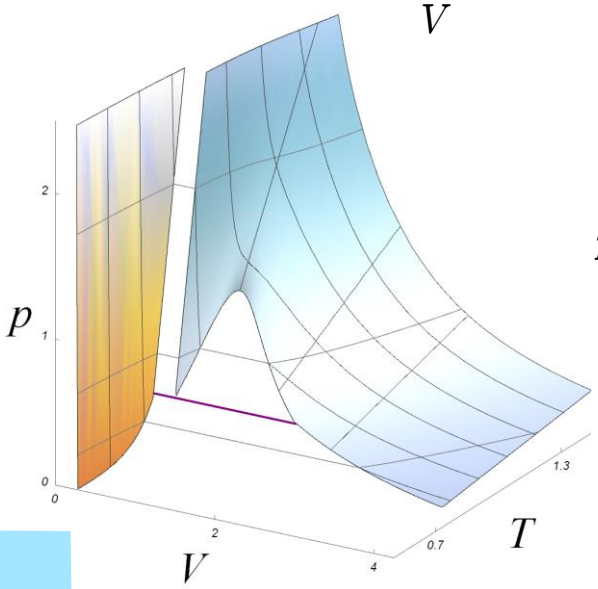
$$f = (\nu n + 2) - [n + \nu(n-1)] = \nu - n + 2$$

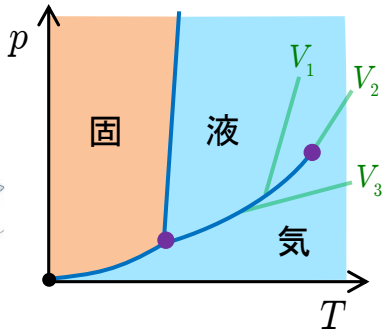
なお，$f \geq 0$ から，$n \leq \nu + 2$ となる。

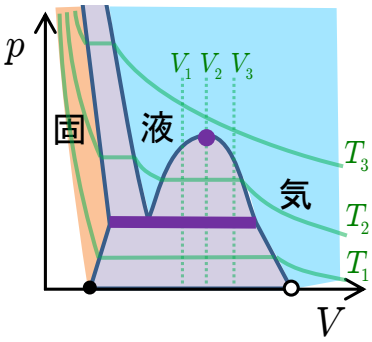
備考3）多成分系の相図については，<u>発展1</u>を参照のこと。

3次元相図(立体相図) $p(V,T)$　　関連項目:(参考6L)3次元相図, (参考動画)

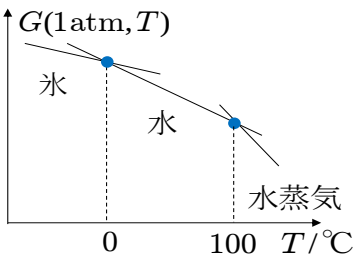


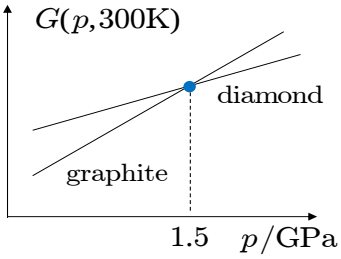






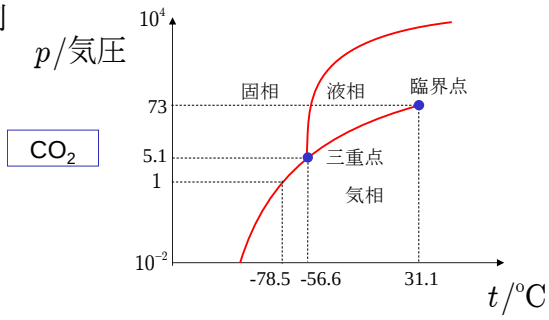
備考4)　$G(T,p)$図の例



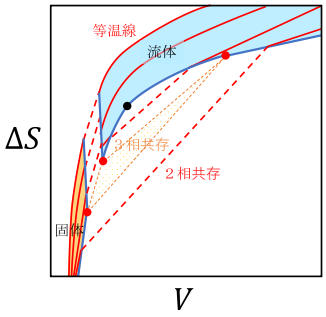


補)大気圧
≅ 0.1 MPa

相図の例



片対数グラフによる$p(T)$相図



$S(V)$相図

第10章補足へ

・1次相転移時のヘルムホルツ自由エネルギー

・$T(S)$相図中の等エントロピー下の共存

・1次相転移の過冷却・過加熱

・クラペイロン＝クラウジウスの式の歴史的意義

第11章 化学平衡

総粒子数の変化が生じる系の具体例として，異種理想気体の化学反応を考える。

1. 理想気体のエントロピーの温度，体積，圧力依存性：(P.21)　ただし，小文字の量は1モル当たり

$$s(T,v) = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_v(T)\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad = s_0 + \int_{T_0}^{T}\left[c_p(T) - R\right]\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

$$= s_0 + \int_{T_0}^{T} c_p(T)\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln\left(\frac{T_0 v}{T v_0}\right) = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_p(T)\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln(\frac{p}{p_0})$$

$$s(T,p) = s_{p_0}(T) - R\ln(\frac{p}{p_0})$$

$$\mu(T,p) = u + pV - Ts = u(T) + RT - Ts(T,p) = \mu_{p_0}(T) + RT\ln(\frac{p}{p_0})$$

ただし，標準圧力をp_0として $s_{p_0}(T) = s(T,p_0)$，$\mu_{p_0}(T) = \mu(T,p_0)$

2. 等温等圧下における2種類の理想気体の混合のエントロピーについて，

各成分の濃度を$x_i = \frac{V_i}{V_1+V_2} = \frac{n_i}{n_1+n_2}$，分圧を$p_i = px_i$として，$pV_i = n_iRT \to p_i(V_1+V_2) = n_iRT$の混合過程を $V_i \to V_1 + V_2$への各理想気体の断熱自由膨張と捉える。(P.27)

$$\Delta S = n_1 R\ln\frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 R\ln\frac{V_1+V_2}{V_2} = -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) > 0$$

3. 多成分混合系についても，混合のエントロピー　$\Delta S = -R\sum_i n_i \ln x_i$

等温等圧下におけるギブズ自由エネルギーへの混合の影響の一般形は$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$と表される。理想気体では分子間相互作用がないため混合熱$\Delta H = 0$であり，混合の影響はΔSのみとなり，

$$G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu_i^0(T,p)n_i - T\Delta S = \sum_i[\mu_i^0(T,p) + RT\ln x_i]n_i$$

$$\therefore\ \mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^0(T,p) + RT\ln x_i$$

ただし，$\mu_i(T,p,x_i)$は混合後，$\mu_i^0(T,p)$は混合前のi成分の化学ポテンシャル。

4. 化学反応 $\nu_1\mathrm{A} + \nu_2\mathrm{B} + \cdots + \nu_i\mathrm{I} + \cdots \rightleftarrows \nu_1'\mathrm{A}' + \nu_2'\mathrm{B}' + \cdots + \nu_j'\mathrm{J}' + \cdots$ について，

$$G = \sum_i \mu_i n_i + \sum_j \mu_j' n_j' = \sum_i[\mu_i^0(T,p) + RT\ln x_i]n_i + \sum_j[\mu_j'^0(T,p) + RT\ln x_j']n_j'$$

等温等圧下における平衡条件：混合系のギブズ自由エネルギー最小

→ 極値条件 $\Delta G = 0$　ただし，ギブズ＝デュエムの関係式(P.45)より $\sum_i n_i\Delta\mu_i + \sum_j n_j'\Delta\mu_j' = 0$

$$\Delta G = \Delta(\sum_i \mu_i n_i + \sum_j \mu_j' n_j') = \sum_i \mu_i \Delta n_i + \sum_j \mu_j' \Delta n_j'$$

また，化学反応式から，$-\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \cdots = -\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \cdots = \frac{\Delta n_1'}{\nu_1'} = \cdots = \frac{\Delta n_j'}{\nu_j'} = \cdots (= \Delta n)$ なので，

$$\Delta G = (-\sum_i \mu_i \nu_i + \sum_j \mu_j' \nu_j')\Delta n = 0$$

$$-\sum_i(\mu_i^0 + RT\ln x_i)\nu_i + \sum_j\left(\mu_j'^0 + RT\ln x_j'\right)\nu_j' = 0$$

$$\therefore\ \sum_j \nu_j' \ln x_j' - \sum_i \nu_i \ln x_i = -\frac{1}{RT}(\sum_j \nu_j'\mu_j'^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)$$

化学平衡の法則（質量作用の法則）：

$$\frac{\prod_j (x_j')^{\nu_j'}}{\prod_i (x_i)^{\nu_i}} = \exp[-\frac{1}{RT}(\sum_j \nu_j' \mu_j'^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)] \equiv K(T,p) \quad \text{平衡定数}$$

ここで，$\mu(T,p) = \mu_{p_0}(T) + RT\ln(p/p_0)$ より，

$$-\frac{1}{RT}(\sum_j \nu_j' \mu_j'^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0) = -\frac{1}{RT}[\sum_j \nu_j' \mu_{p_0,j}'^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0,i}^0(T)] + \ln(\frac{p}{p_0})^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j'}$$

$$\exp[-\frac{1}{RT}(\sum_j \nu_j' \mu_j'^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)] = (\frac{p}{p_0})^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j'} \exp\{-\frac{1}{RT}[\sum_j \nu_j' \mu_{p_0,j}'^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0,i}^0(T)\}$$

$$\therefore K(T,p) = (p/p_0)^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j'} K_{p_0}(T)$$

分圧 p_i $(= px_i)$に関する平衡定数として，

$$\frac{\prod_j (p_j'/p_0)^{\nu_j'}}{\prod_i (p_i/p_0)^{\nu_i}} = \exp\{-\frac{1}{RT}[\sum_j \nu_j' \mu_{p_0,j}'^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0,i}^0(T)]\} \equiv K_{p_0}(T)$$

反応熱 Δhについて：$\frac{\Delta h}{RT^2} = (\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p$ ファント・ホッフの式

$\Delta n = 1$モル当たりの反応に伴うエンタルピー変化は $\Delta h = \sum_j \nu_j' h_j'^0 - \sum_i \nu_i h_i^0$ と表される（理想気体では混合熱はゼロ）。この Δh に相当する $\Delta g = \sum_j \nu_j' \mu_j'^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0$ により，$\ln K = -\frac{\Delta g}{RT}$と表される。そこでギブズ＝ヘルムホルツの式（P.34）を，各項h_i^0とμ_i^0および$h_j'^0$と$\mu_j'^0$の間に適用して得られる等式 $(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta g}{T})_p = -\frac{\Delta h}{T^2}$ から，$(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p = \frac{\Delta h}{RT^2}$ の関係が得られる。

ただし，右向きの反応が吸熱反応のとき，$\Delta h > 0$である。また，$\frac{\Delta h}{R} = -(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)})_p$ とも表される。

$\ln K$を$1/T$に対してプロットしたグラフは，ファント・ホッフプロットと呼ばれ，その傾きからΔhが見積もられる。

備考1）ファント・ホッフプロットと同様に，$1/T$に対して反応速度定数 kの対数をプロットしたグラフは，アレニウスプロットと呼ばれ，その傾きから活性化エネルギーE_aが見積もられる。反応速度定数が$k \propto \exp[-E_\mathrm{a}/RT]$と表されることを前提とする。化学平衡が $k_{\rightarrow}\prod_i (x_i)^{\nu_i} = k_{\leftarrow}\prod_j (x_j')^{\nu_j'}$のような（詳細）釣合いにより成り立つと考えるとき，$K = \prod_j (x_j')^{\nu_j'}/\prod_i (x_i)^{\nu_i} = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$の関係があり，温度依存性から $\Delta h = E_{\mathrm{a}\rightarrow} - E_{\mathrm{a}\leftarrow}$となる。

備考2）圧力依存性については，$\Delta v = \sum_j \nu_j' v_j'^0 - \sum_i \nu_i v_i^0$ として以下となる（ただし，v はヴイ，ν はニュー）。

$$(\frac{\partial \ln K}{\partial p})_T = -(\frac{\partial}{\partial p}\frac{\Delta g}{RT})_T = -\frac{1}{RT}[\sum_j \nu_j' (\frac{\partial \mu_j'^0}{\partial p})_T - \sum_i \nu_i (\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p})_T] = -\frac{1}{RT}[\sum_j \nu_j' v_j'^0 - \sum_i \nu_i v_i^0] = -\frac{\Delta v}{RT}$$

特に理想気体では$v_j'^0 = v_i^0 = \frac{RT}{p}$ なので，$\Delta v = \sum_j \nu_j' - \sum_i \nu_i$ として，$(\frac{\partial \ln K}{\partial p})_T = -\frac{\Delta v}{p}$ となる。

備考3）混合の影響がエントロピー以外にも加わる実在気体でも，モル濃度x_i, x_j'に関する平衡定数Kについて，それぞれが混合の寄与を含む $\ln K$ と $\Delta h = \sum_j \nu_j' h_j' - \sum_i \nu_i h_i$ および $\Delta v = \sum_j \nu_j' v_j' - \sum_i \nu_i v_i$ に関して，上記の温度依存性（ファント・ホッフの式）と圧力依存性が，$(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu}{T})_p = -\frac{h}{T^2}$ と $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_T = v$ の関係式に基づき，そのまま成り立つ。

ル・シャトリエの法則（平衡移動の法則）：化学反応に伴う反応熱，総粒子数変化により成り立つ。以下のそれぞれの向きに化学平衡が移動する。

1）等圧下で加熱したとき，温度上昇を減らすように，吸熱反応が進む向き。

例）$A_2 \rightarrow 2A$が吸熱反応のとき，$(\partial \ln K/\partial T)_p > 0 \quad \therefore\ T \nearrow \Longrightarrow K \nearrow \Longrightarrow A_2 \rightarrow 2A$（吸熱）

2）等温下で膨張させたとき，圧力低下を減らすように，総粒子数が増加する向き。

例）$A_2 \rightleftarrows 2A$では $\Delta\nu = 2 - 1 > 0$なので $(\partial \ln K/\partial p)_T < 0 \quad \therefore\ p \searrow \Longrightarrow K \nearrow \Longrightarrow A_2 \rightarrow 2A$（総粒子数増加）

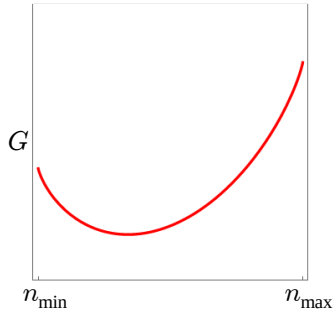
備考4）混合系のギブズ自由エネルギーの極値は以下のように確かに極小値（最小）となる。

$$\Delta G = [-\textstyle\sum_i(\mu_i^0 + RT\ln x_i)\nu_i + \sum_j(\mu_j'^0 + RT\ln x_j')\nu_j']\Delta n$$

$$\frac{\partial G}{\partial n} = -\textstyle\sum_i(\mu_i^0 + RT\ln x_i)\nu_i + \sum_j(\mu_j'^0 + RT\ln x_j')\nu_j'$$

$$\frac{1}{RT}\frac{\partial^2 G}{\partial n^2} = -\textstyle\sum_i \nu_i \frac{\partial \ln x_i}{\partial n} + \sum_j \nu_j' \frac{\partial \ln x_j'}{\partial n} = \sum_i \frac{{\nu_i}^2}{x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n_i} + \sum_j \frac{{\nu_j'}^2}{x_j'}\frac{\partial x_j'}{\partial n_j'} > 0$$

$$\because -\nu_i \frac{\partial \ln x_i}{\partial n} = -\frac{\nu_i}{x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n} = \frac{{\nu_i}^2}{x_i}\frac{\partial x_i}{\partial n_i}\ ,\quad \nu_j' \frac{\partial \ln x_j'}{\partial n} = \frac{\nu_j'}{x_j'}\frac{\partial x_j'}{\partial n} = \frac{{\nu_j'}^2}{x_j'}\frac{\partial x_j'}{\partial n_j'}\ ,$$



さらには，粒子数 n_i, n_j' が増えれば濃度 x_i, x_j' も増えるので，$\frac{\partial x_i}{\partial n_i} > 0\ ,\frac{\partial x_j'}{\partial n_j'} > 0$

<u>第11章補足へ</u>

・相平衡と化学平衡における平衡移動の法則の違い

・化学反応$A_2 \rightleftarrows 2A$における化学平衡の法則，反応熱の導出

章末補足説明

第1章 補足説明(章末へ)

補1) 以下の関数zについて, 全微分dzおよび$(\frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial z}{\partial x})_y)_x = (\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial z}{\partial y})_x)_y$等を具体的に求めると?:

1) $z = 2xy$,　2) $z = 2xy^2$,　3) $z = 2xy^2 + x\ln y$,　4) $z = 2xy^2 + wxy + x\ln w$

補2) ファン・デル・ワールスの状態方程式 $[p + a(\frac{n}{V})^2](V - bn) = nRT$ (ただし, $a, b > 0$)について(参考6)

1) 定係数a, bの物理的解釈は?: $a > 0$は分子間引力の効果を, bは分子の有限体積(排除体積と呼ぶ)を表している。

2) どのような極限で理想気体の状態方程式に一致するのか?: 密度が十分小さく$V/n \gg b, a/RT$であればよい。すなわち, $V/n \gg b$であれば, $p = nRT/V - a(n/V)^2$となり, さらに$nRT/V \gg a(n/V)^2$ つまり$V/n \gg a/RT$であれば, $p = nRT/V$となり, 理想気体と一致する。

3) 等温圧縮率κ_T, 体膨張率α, 熱圧力係数βおよび$\beta = \alpha/\kappa_T$の関係は?また, 2)の極限では理想気体の結果に一致するのか?: 以下から求まる。

$(\frac{\partial p}{\partial V})_T = -\frac{nRT}{(V-bn)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$　　$a \neq 0$ のとき, 不安定な $\kappa_T < 0$ となり得る。

$(\frac{\partial T}{\partial V})_p = \frac{T}{V-bn} - \frac{2an^2}{V^3}\frac{V-bn}{nR} = -\frac{V-bn}{nR}[-\frac{nRT}{(V-bn)^2} + \frac{2an^2}{V^3}] = -(\frac{\partial p}{\partial V})_T/(\frac{\partial p}{\partial T})_V$

$(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V-bn} = \frac{1}{T}[p + a(\frac{n}{V})^2]$

補3) 熱エネルギーと運動エネルギーの関係は?:

単原子理想気体のように分子・原子間相互作用がなければ熱運動による熱エネルギーには運動エネルギーの寄与しかないが(参考4, 発展5), 相互作用がある場合の熱運動時には, 運動エネルギーに加えて, 位置エネルギーも増大し変動しうる。例えば固体内分子・原子の熱振動のエネルギーには, 両エネルギーの寄与が等しくあり, エネルギー等分配の法則(参考20)が成り立つとき, 1自由度当たりの平均エネルギーは各々$k_\mathrm{B}T/2$となる。また, 量子効果によりエネルギー等分配の法則が破れている場合にも, 温度で決まるエネルギーが$k_\mathrm{B}T$により表されることに変わりはない。(例 輻射に関するプランクの法則 参考20)

補4) 気体温度計などの1次温度計の測定原理は?:

参考1Gで紹介した各種1次温度計では, 統計力学に基づき得られる$k_\mathrm{B}T$を含む表式を用い, 測定結果から$k_\mathrm{B}T/\mathrm{J}$を求めてT/Kを決めている。

・各種気体温度計では, 低密度極限で$pV = nRT\ (= nN_\mathrm{A}k_\mathrm{B}T)$となる, エネルギー等分配の法則に従う状態方程式(参考4)。

・ジョンソン=ナイキスト熱雑音温度計では, 抵抗Rからの周波数$\nu \sim \nu + \Delta\nu$の熱雑音電圧の二乗平均$\langle {V_\nu}^2 \rangle$に関して, エネルギー等分配の法則で決まる$\langle {V_\nu}^2 \rangle = 4Rk_\mathrm{B}T\Delta\nu$となる表式(参考20)。

・放射温度計では, 周波数νの電磁波の平均エネルギー$\varepsilon(\nu)$に関して$\varepsilon(\nu) = h\nu/(\exp[h\nu/k_\mathrm{B}T] - 1)$と表されるプランクの分布関数の式。この$\varepsilon(\nu)$は, 仮想的な荷電粒子の調和振動子と輻射場が熱平衡にある(黒体輻射と呼ばれる)際の平均エネルギーの分布(ν依存性)である(参考20)。量子効果に基づく表式であるが, $h\nu/k_\mathrm{B}T \ll 1$のとき$\varepsilon(\nu) = k_\mathrm{B}T$となり, エネルギー等分配の法則に従う。

第2章 補足説明(章末へ)

補1) 電子レンジによる加熱は？:

水分子を強制的に回転させる電磁波(マイクロ波)のエネルギーが相互作用により隣接分子・原子に伝わることで，水分を含む物体全体が加熱される。電磁波の輻射によるエネルギー移動ではあるが，双方向に生じる伝熱ではなく，仕事による摩擦熱発生や電流によるジュール熱発生と同様な，発熱のみの不可逆操作として捉えられる。

補2) クラウジウスの原理とトムソンの原理の等価な関係を証明する際に用いた両図の関係は？:

当然のことではあるが，両図で各原理に反するサイクルの隣に置かれた一般のサイクルを各図の白矢印(⇒)の右側で逆方向に回すことで，対偶関係を表す両図が互いに置き換わる。つまり，この一般のサイクルが可逆であるとき，一方の作図の関係から他方の作図の関係も得られる。

補3) 温度の高低の定義と第2法則の2つの原理との関係は？:

「温度差下の伝熱」に関するクラウジウスの原理の表現は温度の高低を用いているが，温度の高低の定義には第1章で示したような任意性がある。後記カルノーの定理によってクラウジウスの原理の表現と一致する向き(即ち絶対温度の定義と同じ向き)に，熱力学的な根拠のある温度目盛りとして熱力学温度を定義することができる。

一方，トムソンの原理の表現は熱源温度の高低の定義には影響されない。

補4) 作業物体が元の状態に戻る各不可逆サイクルの操作を具体的に構成すると？: 以下の通りである。

「仕事→熱」不可逆サイクル: 摩擦力による圧力差が生じている中で，熱源と接触しながら等温圧縮と等温膨張を行う(仕事→摩擦熱排熱の)サイクル。

「温度差伝熱」不可逆サイクル: 等積下の温度差伝熱を温度の異なる2つの熱源と順次交互に行う不可逆サイクル。

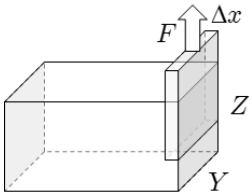
補5) 熱機関サイクルの不可逆性とは？:

熱機関サイクルは，1サイクル後に仕事と伝熱が生じる過程として捉えることができる。仕事と伝熱により移動したエネルギーは，可逆サイクルでは逆行により元に戻すことができ，不可逆サイクルでは如何なる経路を辿っても元には戻せない。例えば両原理の等価な関係を証明する際に用いた2番目の図の全ての操作を逆向きにすると，5章補3の右図のように，逆行できない温度差下の伝熱をヒートポンプで元に戻そうとする操作の図となるが，この結合操作には逆行できない「仕事→熱」サイクルによる変化が残り，この経路でも完全には元に戻すことができないことが分かる。1番目の図も同様である。

また例えば本文中1番目の結合サイクルは，白矢印(⇒)左側のような伝熱以外の操作を経路途中で行っており，自発的な逆向きの伝熱そのものを表す図ではないが，結果として残る伝熱によるエネルギー移動がクラウジウスの原理の表現を否定する操作に該当している。クラウジウスの原理で不可能とされる状態間変化を表す経路の一つが「自発的な逆向きの伝熱」となる。「仕事→熱」サイクルの不可逆性に関する2番目の結合サイクルも同様であり，トムソンの原理で不可能とされる状態間変化を表す経路の一つが「熱→仕事」サイクルとなる。

第3章 補足説明(章末へ)

補1) 右図のような可逆仕事は？:



圧力は等方的なので仕事は体積変化の向きに依らない。例えば右図のように，微小有限幅Δxの薄板を引き抜く可逆操作では，底面$Y\Delta x$に加わる圧力pが仕事を行う。この仕事は同様に，$w_{\mathrm{r}} = -FZ = -(pY\Delta x)Z = -p(A\Delta x) = -p\Delta V$と表される。

補2) $C_V(T)$となる半完全気体におけるpのV依存性は？:

状態方程式 $pV = nRT$ から，等温下で $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = -\frac{p}{V} < 0$ である。

一方，微小な可逆断熱変化の場合，$C_V(T)$の断熱条件と状態方程式から，それぞれ以下となる。

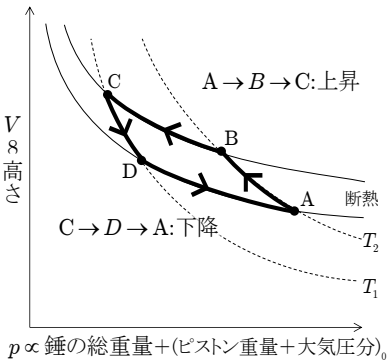
$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = -nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad \therefore\ (\frac{\partial T}{\partial V})_Q = -\frac{nRT}{VC_V} = -\frac{p}{C_V}$$

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = nR\mathrm{d}T \ \Rightarrow\ \frac{p}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = \frac{nR}{V}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} \qquad \therefore\ (\frac{\partial p}{\partial V})_Q = -\frac{p}{V} + \frac{nR}{V}(\frac{\partial T}{\partial V})_Q = (\frac{\partial p}{\partial V})_T - \frac{nR}{V}\frac{p}{C_V}$$

すなわち，$(\frac{\partial p}{\partial V})_Q < (\frac{\partial p}{\partial V})_T < 0$ の関係から，断熱変化時の方が等温変化時よりも，pの強いV依存性が生じる。ただし，偏微分係数の添字Qは断熱下を意味する。

なお，一般の作業物質でも，$\kappa_Q/\kappa_T = C_V/C_p \leq 1$ の関係(7章補13)から，$(\frac{\partial p}{\partial V})_Q/(\frac{\partial p}{\partial V})_T = C_p/C_V \geq 1$となる。

補3) 連続的な圧力変化を伴う仕事や，温度変化を伴わない可逆な伝熱はどのように？:(参考動画)



膨張・圧縮時の連続的な圧力変化には，例えばピストン上に微小な錘を多数載せておき，個々の錘を水平方向へ出し入れすれば(あるいは錘として液体を用いて液体量を連続的に変えれば)よい。等温熱源との熱接触時には温度変化を伴わない伝熱が生じ，断熱過程では圧縮・膨張に伴い内部エネルギーが増・減する。このような過程でサイクルの行う仕事は，出入りした錘の位置エネルギー(平均の高さの)上昇として蓄えられている。すなわち，右図で示されるように，上昇時には高所での出(減量)が多く，下降時には低所での入(増量)が多くなり，この装置が錘を持ち上げるポンプの役割を果たしていることが分かる(参考7)。

補4) 可逆な加熱膨張とトムソンの原理との関係は？:

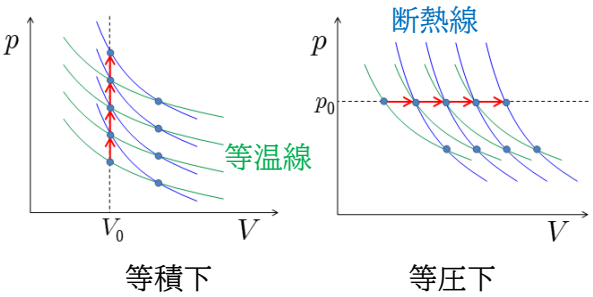
カルノーサイクルの4つの行程のうち等温膨張過程では，熱源から供給された伝熱によるエネルギーと等量の仕事を気体は外部に行っている。ただし，気体膨張の変化が残ったままなので，トムソンの原理に反さない。あくまでもサイクルの一部の過程である。引き続き等温に保ったまま，圧縮して元の状態に戻してサイクルとした場合，1サイクル後の仕事の総量は差し引きゼロとなる。これは，バネ係数が変化しないバネの伸長・収縮サイクルからは外部に仕事を取り出せないことと同じである。理想気体は絶対温度に比例する係数をもつバネに相当し，温度を変える(高温膨張，低温収縮させる)ことで，熱機関の作業物質として利用されている。

補5) 2つの熱源とのみ伝熱を行う可逆サイクルの他の例は？:

理想気体のスターリングサイクルは等温・等積サイクル，理想気体のカルノーサイクルは等温・断熱サイクルであった。他の可逆熱機関の例として，等温・等圧サイクルとなる理想気体のエリクソンサイクル(参考8)がある。可逆サイクルの作業物質は理想気体に限定されないが，熱容量C_VやC_pが温度のみの関数とならない一般気体の場合，スターリングサイクルやエリクソンサイクルでは，等積過程や等圧過程における昇温・降温時の伝熱が相殺されなくなる。すなわち，一般の作業物質を用いるとき，2つの熱源とのみ伝熱を行う可逆熱機関となるサイクルは，等温・断熱過程によるカルノーサイクルに限られる。他の作業物質を用いたカルノーサイクルの例としては，高分子鎖(参考3)，光子気体(参考5)，ファン・デル・ワールス気体ないしは飽和蒸気(参考6)がある。これら全てのサイクルで，$Q_1/Q_2 = T_1/T_2$が成り立つ(4章補8)。

補6）熱容量の定義で前提とされる可逆過程としての昇温を伴う加熱とは？

可逆な伝熱は温度差や温度変化なしの等温伝熱を前提としている。可逆過程としての昇温を伴う加熱は，例えば，等温膨張時に加熱を行い，断熱圧縮時に昇温を行う複合過程を考え，これらを可逆な無限小変化として無限回重ねて行うことで可能となる（右図，参考9C）。このとき熱容量Cは，等温過程における伝熱量q_{r}と，直後の断熱過程における温度変化$\mathrm{d}T$とを関連付ける係数$q_{\mathrm{r}} = C\mathrm{d}T$として与えられる。



このようにして決まる熱容量Cは，特定の経路に沿って隣り合う過程における変化量を関係付ける係数なので，当然経路に依存する。そこで$q_{\mathrm{r}} = C\mathrm{d}T$の表式は，$w_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V$のように経路に依らず成り立つ表式とは性格が異なる。また本文中の潜熱のように，伝熱は必ずしも温度変化を伴わないので，$q_{\mathrm{r}} = C\mathrm{d}T$は，この類いの伝熱を表してはいない。$w_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V$に相当する伝熱に関する表式は，新たに定義される状態量となるエントロピーSを用いて，経路や温度変化に依らず$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$と表されることが，4章以降で分かる。

伝熱－温度変化（$q_{\mathrm{r}} = C\mathrm{d}T$）の係数である熱容量$C$と同様に，仕事－圧力変化の係数として圧縮率$\kappa$がある（$w_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V = pV\kappa\mathrm{d}p$）。熱容量の場合と同様に，圧縮率も変化経路によって異なり（等温圧縮率，断熱圧縮率），また，圧力変化を伴わない仕事もある（参考動画）。なお，平衡状態では圧縮率も必ず正となる。

経路が特定された熱容量や圧縮率は，T, pと同様に一意的な値をとる状態量である。後述の熱力学関数の凹凸を決める2次の微係数としての役割もあり（8章補6），平衡状態における熱力学的揺らぎの大きさを決める量となる（参考12E）。

補7）熱エネルギーと内部エネルギーの関係は？，内部エネルギー U における分子・原子の熱運動と相互作用の具体的な寄与は？：（発展5）

物体を構成している分子・原子のもつエネルギーの総和となる内部エネルギーには，温度と共に変化する熱エネルギーによる動的な寄与に加えて，分子・原子の平均配置を決める相互作用による寄与がある。熱運動は温度に依存し，相互作用を決める分子・原子間距離は体積で表されるため，これらの寄与については，Uの温度と体積に関する全微分の表式$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V$に基づき評価することができる。

このうち，$(\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}T$は，一定体積下で温度と共に変化する内部エネルギー分に相当することから，熱エネルギー（1章補3）の増減に相当する。ただし，熱運動（熱振動）変化の直接的な寄与だけでなく，温度変化に伴う相互作用変化の寄与も含まれることになる（例. 水素結合などの分子配位の温度変化）。また，$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$は等温下の体積変化による内部エネルギー変化を表し，物質内では，体積変化に伴う分子・原子間相互作用変化の寄与を表す。なお，状態量Uを区分して定義した熱エネルギーの値を一意的に各状態に付すことは一般には行えない。実際，C_Vが体積依存する場合には，全変化量$\int C_V \mathrm{d}T$は変化経路に依存する。

分子・原子間相互作用がないため熱エネルギーに運動エネルギーの寄与しかない単原子理想気体では，熱エネルギーは内部エネルギーに相当し，全変化量$\int C_V \mathrm{d}T$も内部エネルギー変化量を表す。分子・原子間相互作用があるファン・デル・ワールス流体でも，C_Vは体積に依存せず相互作用にも影響されないため，全変化量は各状態において温度のみで決まる平均運動エネルギーの変化量を表す。

補8）理想気体などの流体系で成り立つことの特殊性は？

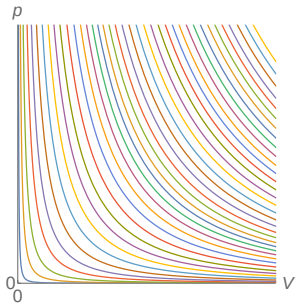
理想気体などの流体では2変数で状態が指定される。2自由度の系における可逆変化に伴う無限小変化については，積分分母とよばれる状態量で割ることで，必ず，ある状態量の全微分によって表すことができる（参考11B1）。この意味で，理想気体を熱力学全般に関するモデル系とすることは適切ではない。

第1法則から$q_\mathrm{r} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$と表される伝熱量$q_\mathrm{r}$についても，理想気体では，温度$T$を積分分母として，ある状態量$S$の全微分$\mathrm{d}S$により，$q_\mathrm{r}/T = \mathrm{d}S$のように表されることを，以下の式変形のみで示すことができる。

まず，$pV = nRT$ と $(\partial U/\partial V)_T = 0$ に従う単原子理想気体（$C_V = (3/2)\mathrm{nR}$）の状態がp, Vで指定されるとき，

$$q_\mathrm{r} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = \frac{3nR}{2}\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = \frac{3}{2}nR\mathrm{d}(\frac{pV}{nR}) + p\mathrm{d}V = \frac{3}{2}V\mathrm{d}p + \frac{5}{2}p\mathrm{d}V$$

そこで断熱過程$q_\mathrm{r} = 0$は，傾きが$\mathrm{d}p/\mathrm{d}V = -(5/3)(p/V)$となる曲線上での変化となり，積分すると，断熱曲線が$p = BV^{-5/3}$と表される。このとき右図のように，係数Bの連続的な変化により構成される互いに交わらない断熱曲線群で$p(V)$の2自由度平面が密に埋め尽くされることは自明であろう。



すなわち，$B = pV^{5/3}$ $(= pV^\gamma)$は状態量となり，以下の関係が成り立つ。

$$\mathrm{d}B = V^{5/3}\mathrm{d}p + \frac{5}{3}pV^{2/3}\mathrm{d}V = \frac{2}{3}V^{2/3}(\frac{3}{2}V\mathrm{d}p + \frac{5}{2}p\mathrm{d}V) = \frac{2}{3}V^{2/3}q_\mathrm{r}$$

そこでBの全微分により $q_\mathrm{r} = (3/2)V^{-2/3}\mathrm{d}B$と表される。$B = e^{2(S-S_0)/3nR}$として新たな状態量$S$を定義すると，

$$S = \frac{3}{2}nR\ln p + \frac{5}{2}nR\ln V + S_0 \qquad \mathrm{d}S = \frac{3}{2}nR\frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{5}{2}nR\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{3}{2}\frac{V}{T}\mathrm{d}p + \frac{5}{2}\frac{p}{T}\mathrm{d}V = \frac{q_\mathrm{r}}{T}$$

すなわち，絶対温度Tを積分分母として$q_\mathrm{r}/T = \mathrm{d}S$を満たす状態量$S$の存在，言い換えると，断熱線$q_\mathrm{r} = 0$を等高線$\mathrm{d}S = 0$とする曲線群$S(p, V) = C$（一定値）の存在が，理想気体の性質のみを前提として結論できる（参考10）。あるいは単に$C_V(T)$のときにも，$q_\mathrm{r}/T = (C_V/T)\mathrm{d}T + (nR/V)\mathrm{d}V$から，$(\partial(C_V/T)/\partial V)_T = (\partial(nR/V)/\partial T)_V = 0$ なので，q_r/Tが状態量の全微分$q_\mathrm{r}/T = \mathrm{d}S$となることが確認できる。

積分分母が存在することで，$q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S$のように$q_\mathrm{r} \neq 0$の変化を表す状態量$S$が存在することになる。3変数以上の場合でも，$q_\mathrm{r} = 0$で$\mathrm{d}\sigma = 0$となる曲面，すなわち$q_\mathrm{r} = 0$を保つ任意の変化経路が乗る曲面$\sigma(x, y, \cdots) = C$（一定値）が存在すれば，積分分母も存在する。例えば，$q_\mathrm{r} = X(x, y, z)\mathrm{d}x + Y(x, y, z)\mathrm{d}y + Z(x, y, z)\mathrm{d}z$ と$\mathrm{d}\sigma = (\partial\sigma/\partial x)_{y,z}\mathrm{d}x + (\partial\sigma/\partial y)_{z,x}\mathrm{d}y + (\partial\sigma/\partial z)_{x,y}\mathrm{d}z$ とで，$q_\mathrm{r} = 0$ で $\mathrm{d}\sigma = 0$ となるとき，この曲面σ上任意の向きの変位ベクトル$\boldsymbol{a} = (\mathrm{d}x, \mathrm{d}y, \mathrm{d}z)$ は，$\boldsymbol{b} = (X, Y, Z)$ と $\boldsymbol{c} = (\partial\sigma/\partial x, \partial\sigma/\partial y, \partial\sigma/\partial z)$ に直交しているので，$\boldsymbol{b}$と$\boldsymbol{c}$は同じ向きにある。そこで，新たな状態変数を $\lambda = X/(\partial\sigma/\partial x)$ として定義すると，$\lambda = Y/(\partial\sigma/\partial y) = Z/(\partial\sigma/\partial z)$ でもあり，$q_\mathrm{r} - \lambda\mathrm{d}\sigma = 0$ の関係が成り立つので，λが積分分母となる。ただし3変数以上では，このような曲面σの存在は必ずしも保証されない（参考11C）。例えば，$q_\mathrm{r} = z\mathrm{d}x + \mathrm{d}y + \mathrm{d}z$ では，経路を選べば $q_\mathrm{r} = 0$ を保ちながら(x, y, z)空間内の任意の2点間の移動が可能となり，このような曲面σは存在しない。

$\because (x_0, y_0, z_0) \to (x_1, y_1, z_0)$ for $\forall y_1, x_1 = x_0 - (y_1 - y_0)/z_0 \to (x_1, y_1 + z_0, 0) \to (x_2, y_1 + z_0, 0)$ for $\forall x_2$ $\to (x_2, y_2, z_2)$ for $\forall x_2, \forall y_2, \forall z_2$ satisfying $y_2 + z_2 = y_1 + z_0$ with $\forall y_1$.

3自由度以上となる例としては，加圧以外による仕事（電場や磁場の仕事，固体であればずり変形に要する仕事）が加わる場合（参考3），多成分の系（成分濃度）（発展1）など，一般の系として数多く挙げることができる。この意味で，2変数により状態が指定される理想気体などの流体系は数学的に特殊な系であると言える。純物質単一系と多成分混合物とで熱力学の基本構成が異なるのは奇妙であろう。3自由度以上の系も含めて，熱力学第2法則を前提とする次章の考察により，温度Tを積分分母として，状態量となるエントロピーSの全微分$\mathrm{d}S$により，$q_\mathrm{r}/T = \mathrm{d}S$のように表せることが自由度の数に依らず保証される。

なお，上の理想気体でのBとSのように，$q_\mathrm{r} = \lambda\mathrm{d}\sigma = 0$となる状態量$\sigma$と積分分母$\lambda$には，任意の関数$f(\sigma)$による$d\Sigma = f(\sigma)d\sigma = 0$の関係から$q_\mathrm{r} = [\lambda/f(\sigma)]\mathrm{d}\Sigma = 0$の任意性がある。熱力学第0法則に基づき温度が定義される熱力学的な系であれば，絶対温度Tを積分分母とすることができる（参考11B3）。

第4章 補足説明（章末へ）

補1）理想気体のカルノーサイクルの結果のみで十分では？：

本文中の$F(t_1, t_2)$の議論を待たずとも，絶対温度を用いれば，可逆サイクルとなる理想気体のカルノーサイクルやスターリングサイクルで$Q_1/Q_2 = T_1/T_2$の関係が成り立つことから，カルノーの定理により，全ての可逆サイクルでも同じ関係が成り立つこと（絶対温度が熱力学温度となること）が結論できる。ただし，理想気体のカルノーサイクルやスターリングサイクルでは，状態方程式と$(\partial U/\partial T)_V = 0$が前提とされている。一方で，$F(t_1, t_2)$に関する本文中の議論では，理想気体の性質は当然用いられていない。

補2）絶対零度の熱源では？：

関係式$Q_1/Q_2 = T_1/T_2$について，可逆熱機関では，伝熱量Q_1, Q_2よりも各熱源の温度で割った量$Q_1/T_1 = Q_2/T_2$に重要な意味がある。また，低温熱源がより低温になるほど高効率となり$T_1 \to 0$で$Q_1 \to 0, \eta_\mathrm{r} \to 1$となることを意味している。ただし，$T_1 = 0$で$Q_1 = 0, \eta_\mathrm{r} = 1$とすると，1つの熱源とのみ伝熱を行うトムソンの原理に反する熱機関となる。$T = 0\ \mathrm{K}$のいわゆる絶対零度については，後述の熱力学第3法則により，到達不可能な極限の最低温度であることが示される。すなわち，$T_1 = 0\ \mathrm{K}$の低温熱源は原理的に実現不可能となる。

補3）温度の高低と伝熱の向きとの整合性は？：

1. 関係式$Q_1/Q_2 = T_1/T_2$から，熱力学温度の大きさは加熱量や排熱量に比例するように決められている。
2. エネルギー保存則より，必ず，加熱量＞排熱量

そこで，Tを正の量とするとき，加熱側が高温，排熱側が低温となり，クラウジウスの原理における伝熱の向きの表現に適った定義であることが確認できる。

補4）熱力学温度の定義はどのようにしてもよいのか？：

$f(t) = T^2$や$1/T$として熱力学温度を定義しても，単調に変化する限り，クラウジウスの原理の表現を除き，特に不都合は生じない。

補5）理想気体の絶対温度が熱力学温度となるのは偶然か？：

絶対温度Tは理想気体のpVに比例する量として定義されている（$pV = nRT$）。熱源に接した理想気体が等温膨張・収縮する際の関係式$q_\mathrm{r} = -w_\mathrm{r} = pdV = (nRT/V)dV = T(nRdV/V)$から確認できることとして，この定義による絶対温度は，熱力学温度がもつべき性質として要請される，等温膨張・収縮時の伝熱量を決める係数となっている。理想気体ではエントロピー変化により圧力が生じることに由来する性質である。実際，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$から得られる関係式$p = -(\frac{\partial U}{\partial V})_T + T(\frac{\partial S}{\partial V})_T$で，$T(\frac{\partial S}{\partial V})_T$はエントロピー変化に伴う弾性に相当する（参考18）。もう一つの項$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$は内部エネルギー変化に伴う弾性（圧力）に相当し，分子間相互作用の寄与による。理想気体では$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$なので，その弾性は全てエントロピー変化による。弾性が温度により変化することが，熱機関の作業物質として理想気体が用いられる理由（3章補4）であり，理想気体で決められる絶対温度が熱力学温度となることは単なる偶然ではない。

補6）クラウジウス積分とは？：

可逆過程に関するクラウジウスの等式では等温伝熱が前提とされ，温度変化は断熱時に生じる。伝熱時の温度変化を想定しているように見える所謂クラウジウス積分$\Delta S = \int \mathrm{d}q/T$の解釈については参考9C を参照。

補7）エントロピー変化量計は作成可能か？：

クラウジウスの定理の証明の際に用いた結合図（P.19）をサイクルではない可逆過程にそのまま適用すると，その過程に伴い熱源に残る変化は共通熱源（温度T）に残る伝熱量$-\Sigma Q_i'$のみであり，この過程に伴う作業物体の総エントロピー変化が$\Delta S = \Sigma Q_i'/T$として求まる。エントロピー変化量計を構成できたことになる（発展2）。

補8）一般の作業物質を用いたカルノーサイクルの効率は？：エントロピー変化量による評価
第1･第2法則に基づき熱力学温度となる絶対温度Tと状態量となるエントロピーSについて，$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$の関係が成り立つ。そこで，可逆断熱過程（$q_{\mathrm{r}} = 0$）では$S_{\mathrm{B}} = S_{\mathrm{C}}$，$S_{\mathrm{D}} = S_{\mathrm{A}}$，可逆等温過程では$Q_2 = T_2(S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}})$，$Q_1 = T_1(S_{\mathrm{C}} - S_{\mathrm{D}})$となり，$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1(S_{\mathrm{C}}-S_{\mathrm{D}})}{T_2(S_{\mathrm{B}}-S_{\mathrm{A}})} = \frac{T_1\cancel{(S_{\mathrm{B}}-S_{\mathrm{A}})}}{T_2\cancel{(S_{\mathrm{B}}-S_{\mathrm{A}})}} = \frac{T_1}{T_2}$の関係が成り立つ。さらには，第1法則から$\Delta Q = W$となることを利用すれば，$\eta_{\mathrm{r}} = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$を一般に結論できる。
一般の作業物質についての仕事と伝熱量の直接的な評価に基づく見積もりも行える。（<u>発展6</u>備考5）

補9）カルノーの定理の別証は？，熱源が3つ以上の熱機関の効率は？：<u>参考8</u>

補10）熱素説あるいは熱物質説に基づくカルノーの定理とは？：
カルノーの定理が初めて示された1824年当時（今から200年前），エネルギー保存則は確立されておらず，伝熱は熱素（カロリック）と名付けられた物質の移動によるものと考えられていた。カルノーによる熱素説に基づく定理の証明は，<u>発展6</u>を参照。

補11）カルノー関数とは？：<u>参考1</u>，<u>発展6</u>
カルノー関数Θは，無限小温度差$t - \mathrm{d}t, t$の2つの熱源からなる可逆熱機関の効率$\eta_{\mathrm{r}}(t - \mathrm{d}t, t)$から定義され，カルノーの定理に従う普遍関数として（高温）熱源温度tだけで以下のように決まる。

$$\eta_{\mathrm{r}}(t - \mathrm{d}t, t) = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{f(t-\mathrm{d}t)}{f(t)} = \frac{f(t)-f(t-\mathrm{d}t)}{f(t)} = \frac{(\mathrm{d}f/\mathrm{d}t)\mathrm{d}t}{f(t)} = \frac{\mathrm{d}t}{f(t)/(\mathrm{d}f/\mathrm{d}t)} = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}$$

$\Theta(t) = f(t)/(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t})$が求まれば，定係数を除いて$f(t) \propto \exp[g(t)] = \exp[\int_0^t \frac{\mathrm{d}t'}{\Theta(t')}]$の関数形が決まる。
即ち，$\frac{\mathrm{d}f}{f} = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}$から，$\frac{f(t_1)}{f(t_2)} = \exp[-\int_{t_1}^{t_2} \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}] = \frac{\exp[g(t_1)]}{\exp[g(t_2)]}$の関係が得られる。
歴史的には，$\Theta(t)$が作業物質に依らず温度tのみの関数であることを実験的に示すことが，カルノーの定理の証明となると捉えられた。また$\Theta(t)$には，加熱量Q_2と仕事量Wを関係づける役割もある。

補12）カルノー関数による$\eta_{\mathrm{r}}(t_1, t_2) = 1 - F(t_1, t_2) = 1 - f(t_1)/f(t_2)$の別証：<u>参考1</u>，<u>発展6</u>
$\eta_{\mathrm{r}}(t_1, t_2) = 1 - f(t_1)/f(t_2)$の表式を前提にしなくても，$\eta_{\mathrm{r}}(t, t) = 0$なので，$t$ 固定下での無限小温度差$\mathrm{d}t$に関する展開の1次の項により$\eta_{\mathrm{r}}(t - \mathrm{d}t, t)$が以下のように表され，カルノー関数$\Theta(t)$が定義される。

$$\eta_{\mathrm{r}}(t - \mathrm{d}t, t) = \eta_{\mathrm{r}}(t, t) - (\frac{\partial \eta_{\mathrm{r}}}{\partial t_1})_{t_2}(t, t) \cdot \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}$$

このとき，有限温度差サイクルを無限小温度差サイクルの重なりと捉えることで，高温熱源t_Nから低温熱源t_0まで，第1法則（$\Delta Q_i = Q_i - Q_{i-1} = W_i$）に従い順次減少する伝熱量$Q_i$ $(i = 0,1,\cdots,N(\infty))$について，一般の熱機関の効率が$\eta(t_0, t_N) = W/Q_N = \Delta Q/Q_N = 1 - Q_0/Q_N$と表されるとき，以下の関係が成り立つ。

$$\frac{Q_{i-1}}{Q_i} = 1 - \eta_{\mathrm{r}}(t_i - \mathrm{d}t_i, t_i) = 1 - \frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)} \cong \exp[-\frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)}] \qquad (\text{又は} \ln\frac{Q_N}{Q_0} = \int_{Q_0}^{Q_N} \frac{\mathrm{d}Q}{Q} = \sum \frac{\Delta Q_i}{Q_i} = \sum \frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)} = \int_{t_0}^{t_N} \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)})$$

$$\therefore \ 1 - \eta_{\mathrm{r}}(t_0, t_N) = \frac{Q_0}{Q_N} = \prod_{i=1}^{N} \frac{Q_{i-1}}{Q_i} = \exp[-\int_{t_0}^{t_N} \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}] = \frac{\exp[g(t_0)]}{\exp[g(t_N)]} = \frac{f(t_0)}{f(t_N)}$$

第5章 補足説明(章末へ)

補1) 不可逆熱機関で効率が下がる具体的な理由は?: 以下により効率が下がる。

1) 圧力差下の仕事では,摩擦などによるエネルギーの熱散逸

2) 温度差下の伝熱では,高温T_2の熱源よりも低温T_2'の状態で加熱され,低温T_1の熱源よりも高温T_1'の状態で排熱することを意味する。そこで,伝熱以外は可逆変化であったとしても次式のように低効率となる。

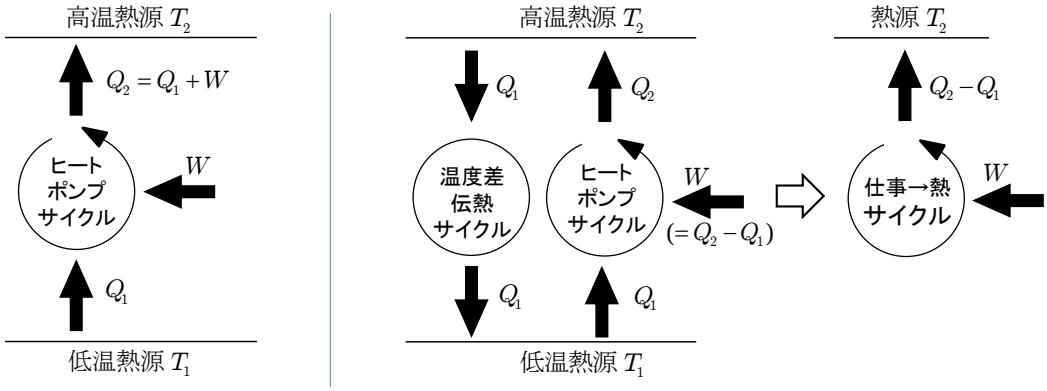
$$\eta_{\mathrm{ir}} \sim \eta_{\mathrm{r}}' = 1 - T_1'/T_2' < 1 - T_1/T_2 = \eta_{\mathrm{r}}$$

外部への仕事として有効に使うことのできた温度差の(単なる伝熱による)熱散逸を意味する。ただし,より短時間で必要な伝熱を起こせるので仕事率(パワー)は上げられる。

補2) 温度の異なる2物体($T_2 \geq T_1$)が熱接触した際のエントロピー変化については?: 無限小の温度差をもつ無限個の外部熱源との伝熱を含む可逆操作により元に戻すとき,2物体間に伝熱qが生じたときに相当する2組の変化($T_1, T_2 \to T_1 + \mathrm{d}T_1, T_2 - \mathrm{d}T_2$)について,常に成り立つ以下の関係から,熱源間の伝熱の場合と同様の結論が得られる。$q = C_1\mathrm{d}T_1 = C_2\mathrm{d}T_2$, $\mathrm{d}S = -C_2\mathrm{d}T_2/T_2 + C_1\mathrm{d}T_1/T_1 = (T_2 - T_1)C_2\mathrm{d}T_2/T_1T_2 \geq 0$

補3) 逆向きの伝熱を起こすヒートポンプはエントロピー増大則に反していないのか?:

エントロピー増大の原理では,断熱条件のみが前提とされている。そこで,系全体としては外部から断熱された2つの熱源について,外部からの仕事によるサイクルで(低温熱源1から高温熱源2への)逆向きの伝熱を強制的に起こす装置であるヒートポンプ(下左図)にも,この原理が当てはまる。このとき,外部からの仕事$W = Q_2 - Q_1$により,$Q_2 \neq Q_1$となり,総エントロピー変化は$\Delta S = Q_2/T_2 - Q_1/T_1$と表される。そこで,可逆なヒートポンプ(サイクル)を用いればカルノーの定理により$\Delta S = 0$となる。また,ヒートポンプの効率(成績係数)については可逆なヒートポンプで最大となることが示され,非可逆なヒートポンプでは,$Q_1/Q_2 < T_1/T_2$,すなわち$\Delta S > 0$となる(参考8 ヒートポンプの成績係数 参照)。この例からも,外部からの仕事により強制的な変化を起こすことは可能ではあるが,系全体が断熱下にある限り総エントロピーは減少しないことが確認できる。



補4) 順方向伝熱を可逆なヒートポンプで元に戻すことはできないのか?:

P.8右図の全ての操作を逆向きにした上右図で分かるように,温度差下の伝熱が可逆なヒートポンプで元に戻せるわけではなく,右側の結合操作で示されるように,仕事を伝熱に変える操作が残る。この結合操作のエントロピー変化も$\Delta S = (Q_2 - Q_1)/T_2 = (Q_1/T_1 - Q_1/T_2) + (Q_2/T_2 - Q_1/T_1)$と表され,エントロピー増加量が温度差下の伝熱時 $Q_1/T_1 - Q_1/T_2 > 0$を下回ることはない(第2項は上記補4のヒートポンプの不等式により負にならない)。

補5）エントロピー（と熱力学温度）導入の筋道は一つだけか？： 多くの導入法がある。
・本文での導出の論旨：本文中（P.26）および参考10D（熱力学エントロピー）
・2自由度系：3章補8および参考10C（理想気体のカルノーサイクルによるエントロピー）
・カラテオドリの原理：参考11（断熱的到達可能性）
・ボルツマンの関係式：参考12（分子論に基づく状態数）

補6）温度差なしの伝熱や摩擦なしの力学操作以外の可逆過程は可能か？：
クラウジウスの等式の証明やエントロピーの定義の際には，可逆過程として，力学平衡を保った摩擦なしの力学操作や，熱平衡を保った温度差なしの伝熱を等温下で行うことを前提とした。不可逆過程とされる，圧力差下の仕事による摩擦熱の発生，2つの熱源間の温度差伝熱，さらには一般の作業物体における昇・降温を伴う温度差伝熱については，熱源も含めた全体のエントロピー変化を具体的に求めることで，微小変位を十分ゆっくり重ねていくと，エントロピー増加量をいくらでも小さくすることが可能となることが示される（参考9）。そこで，このような仮想的な極限の操作として可逆過程が可能となる。本文中（P.14）の理想気体の可逆スターリングサイクルにおいて，等積過程で想定された，無限小の温度差をもつ無限個の熱源との伝熱による昇・降温も，そのような例の一つである。

補7）熱力学温度の定義と伝熱の向きの関係は？：
クラウジウスの定理により$\Delta S = Q_{\mathrm{r}}/T$となるエントロピー（変化）の定義は，カルノーの定理による熱力学温度の定義$Q_1/Q_2 = T_1/T_2$に由来する。熱力学温度は例えば$Q_1/Q_2 = (T_2/T_1)^2$と定義することも可能であり，このとき$\Delta S = Q_{\mathrm{r}}T^2$となる一方で，温度の高低と伝熱の向きの関係が逆になる。

補8）第1・第2法則と熱物質説：（4章補10）
エネルギー保存則が確立される19世紀半ば以前の熱素説の時代には，熱の仕事当量の関係も知られておらず，エネルギーではなく熱素量が全系で保存され，各物体の熱素量Qが状態量になると誤って考えられた。そのため，状態量である熱素量Qの変化量となる伝熱量は，微小変化では単独で全微分$\mathrm{d}Q$になるとされた。
　エネルギー保存則は，熱力学第1・第2法則の定立とほぼ同時期に確立され，自然界で成り立つ基本法則の一つとなった。このとき確立された熱力学の解釈では，第1法則に基づき各物体の内部エネルギーUが状態量になる。また，第2法則に基づき，微小伝熱量自体が全微分となるのではなく，新たな状態量となるエントロピーSの全微分が$\mathrm{d}S = q_{\mathrm{r}}/T$と表されることで可逆な微小伝熱量$q_{\mathrm{r}}$と直接関係づけられ，断熱系でのエントロピー増大が不可逆変化の指標となる。

	保存量	状態量	伝熱量 q	可逆伝熱量	不可逆性指標
熱物質説	熱素量	Q	$\mathrm{d}Q$		
第1・第2法則	エネルギー	U	$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$	絶対温度 T $q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$	状態量 S 断熱系で$\Delta S > 0$

　伝熱部分を含む全体を断熱系と見なすと，可逆過程でエントロピーの総量は変化しない。このような保存則が成り立つことは，言い換えると，可逆であればどのような過程であっても，伝熱（伝熱量q_{r}）の際に等しくq_{r}/T分のエントロピーの受け渡しをすることを意味している。そこで，可逆過程のエントロピーを熱素に相当するものと捉えることもできるかもしれない。ただし，仕事による無限の摩擦熱発生のような不可逆過程まで含めれば，熱素のような物の実体は存在しえないことが分かる。また，可逆過程に限れば，伝熱により増減する物体のエントロピーには，仕事により増減する位置エネルギーと同様な性質があるとも言える。しかし不可逆過程での物体のエントロピーは，加熱なしに増大し得る。

補9）変化途中のエントロピーは？：
エントロピー増大の原理の比較対象は，あくまでも変化前後の平衡状態である。可逆な経路における変化量としてΔSが定義されたことからも明らかなように，ΔSは可逆な経路に沿って評価されなければならない。状態量の変化であり，可逆・不可逆を問わずΔSは経路によらない。非平衡下の不可逆変化となる自由膨張途中のエントロピー変化を直接評価してΔSを得るわけでは決してない。また一方で，変化途中における気体の圧力や温度が状態量として一意的に決定されている必要があるわけでもない。P.25の図でA，B間を結ぶ矢印やP.28の図の破線の矢印も，エントロピーが定義される平衡状態を辿る経路を意味していない。ただし，例えば自由膨張や温度差伝熱は接触を断つことでいつでも中断できる。この際に至る中間状態がつくる平衡状態間を結ぶ経路では，断熱系全体としての総エントロピーは単調に増大する。

補10）改めて伝熱とは？：
状態量となるエントロピーの値が付される状態間は外部操作による可逆過程で互いに到達可能である。そこで，断熱系における不可逆変化として生じたエントロピー増大を含む状態変化は，伝熱を含む外部からの可逆操作により必ず元に戻すことができる。この可逆過程で，エントロピー変化に関与するエネルギー移動様式は（等温）伝熱（$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$）のみとなる。つまり，可逆変化としては外部からの伝熱q_{r}が必要とされる状態変化においてのみエントロピー変化$\mathrm{d}S$が生じ，その状態変化を断熱下で辿ろうとするとき必ず不可逆となる。巨視的な操作である仕事のみでは，伝熱に相当するエネルギー移動を双方向には行えないことを意味する。例えば断熱等積下においてエントロピーが増大する変化は，体積が固定された容器壁への摩擦熱発生で辿ることができるが，この逆向きの排熱のみに相当する操作は伝熱以外では行えない。

換言すると，エネルギー移動を伴う操作のうち，外部からの仕事のみの操作では一方向にしか辿れない状態間変化が存在し，このような変化を双方向に可逆に辿るために必要とされる外部操作全てを伝熱と呼んでいるとも言える。共に伝熱と呼ばれる熱伝導と熱輻射では，その具体的な現れ方が異なる。熱伝導や熱輻射によるエネルギー移動は微視的な分子・原子レベルで直接的に生じ，分子・原子の熱エネルギーの指標となる温度が等しくなると熱平衡に至る。

第7章 補足説明（章末へ）

補1）等エントロピー系での可能な変化は？： 断熱系とは異なる。（P.25, 参考15）

可能な変化：$Q/T_{\mathrm{e}} \leq \Delta S = 0$（ただし，$T_{\mathrm{e}}$は外部熱源の温度）より，$Q \leq 0$。$\Delta U = Q + W$なので，

等エントロピー・等積系（$\Delta S = 0, W = 0$）

可能な変化： 内部エネルギーが減少する向き。 $\Delta U = Q \leq 0$

等エントロピー・等圧系（$\Delta S = 0, W = -p_{\mathrm{e}}\Delta V$）

可能な変化： エンタルピーが減少する向き。 $\Delta H = \Delta U + p_{\mathrm{e}}\Delta V = \Delta U - W = Q \leq 0$

補2）束縛エネルギーとは？： 例えば理想気体が可逆等温膨張で仕事を行う際に，作業物体である理想気体にはエントロピー増加$\Delta S > 0$に相当する体積増加$nR\ln(V_2/V_1) = \Delta S > 0$が生じている。この体積増加分は後の状態変化では仕事には使えない。作業物体の内部エネルギーUのうち，Sに由来する部分TSを作業物体に束縛されたエネルギー，残りの$F = U - TS$を外部への仕事として自由に使えるエネルギーとして区別する名称の由来に相当すると言える。ただし実際には等温下では熱源からの伝熱によるエネルギー供給があるので，等温変化時の仕事量に関する区別には物理的意味はない。作業物体自体のエネルギーのみを利用する場合は，下記補のエクセルギーを参照。

補3）エクセルギーとは？： 物体を環境に接触させて生じる状態変化をエネルギー源として利用して取り出せる最大仕事$W_{\max}$は**エクセルギー**と呼ばれ，エネルギー源の質の指標とされている。例えば，環境の温度と圧力を$T_{\mathrm{E}}, p_{\mathrm{E}}$，物体の状態変化時のエネルギー，エントロピー（発熱），体積の変化を$\Delta U < 0, \Delta S < 0, \Delta V > 0$とするとき，可逆な最大仕事は$W_{\max} = -(\Delta U - T_{\mathrm{E}}\Delta S + p_{\mathrm{E}}\Delta V)$と表される。すなわち，物体のエネルギー減少分$-\Delta U > 0$のうち，$T_{\mathrm{E}}\Delta S < 0$と$-p_{\mathrm{E}}\Delta V < 0$は仕事として利用することができない。一般に，環境温度T_{E}との差が大きい高温物体ほど質の高いエネルギー源となる。（参考21）

補4）理想気体における性質として$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$を前提にすることで，1）（得られた断熱条件を利用して）導出したカルノーサイクルの効率の表式に基づいて絶対温度Tを熱力学温度の一つと結論したこと（4章P.18），および2）第2法則に依らずにエントロピーを定義できること（3章補8, 参考10C）については？：

熱力学的状態方程式の応用例として$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$が示されたこと（P.35）により首尾一貫性が確認される。

本文中における熱力学第1・第2法則に基づくカルノーの定理とクラウジウスの定理による熱力学温度とエントロピーの導入には，理想気体の性質は用いられていない。$f(T) \propto T$として熱力学温度Tを定義し，改めて理想気体の状態方程式を$pV = nRT$とすることで，理想気体の性質として$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$が示され，カルノーサイクルの効率等について同じ結論が得られる。

補5）内部エネルギーUとヘルムホルツ自由エネルギーFに関するギブズ＝ヘルムホルツの式とは？：

$$U = F + TS = F - T(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -T^2(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T})_V$$

FからUの表式を求める際に利用される。

補6）エンタルピーHに関する熱力学的状態方程式とは？：

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_T = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p + V$$

$\because$ $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$ とマクスウェルの関係式 $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$から，$(\frac{\partial H}{\partial p})_T = T(\frac{\partial S}{\partial p})_T + V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p + V$

ジュール＝トムソン効果の導出および熱力学温度の決定に用いられる。（参考1）

補7）微小伝熱量qの一般表式は？：

可逆仕事の場合に一般に成り立つ表式 $q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]\mathrm{d}V$から，熱力学的状態方程式（P.35）より，以下の一般形が得られる。（発展5，発展6）

$$q = C_V\mathrm{d}T + T(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V = （顕熱）+（潜熱）$$

（ただし，熱力学的状態方程式は全微分可能条件であるマクスウェルの関係式から得られている。）

なお，$C_V(T,V)$の一般表式は，$(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V)_V = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial S}{\partial V})_T)_V = (\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial S}{\partial T})_V)_T = (\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T})_T = \frac{1}{T}(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T$より，基準を$V_0$として以下のように表される。　（参考文献）P.C. Tjiang, S.H. Sutanto, *Euro. J. Phys.* **27** (2006) 719.

$$C_V(T,V) = C_V(T,V_0) + T\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V'$$

そこで気体であれば一般に，基準を$V_0 = \infty$とすれば，温度のみで決まるC_V第1項は理想気体の定積熱容量と一致する。また$T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V = (\frac{\partial}{\partial T}(T\frac{\partial p}{\partial T} - p))_V = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V$から，第2項は相互作用変化の寄与分でもある。

可逆伝熱では$\mathrm{d}S = \frac{q_\mathrm{r}}{T}$が全微分となり，状態量$S$は$(T_0,V_0) \to (T,V_0) \to (T,V)$の経路で積分して得られる。

$$\mathrm{d}S = \frac{q_\mathrm{r}}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + (\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V$$

$$S(T,V) = \int_{T_0}^{T}\frac{C_V(T',V_0)}{T'}\mathrm{d}T' + \int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V'$$

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{C_V(T,V_0)}{T} + (\frac{\partial}{\partial T}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V')_V = \frac{C_V(T,V_0)}{T} + \int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V' = \frac{C_V(T,V)}{T}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial}{\partial V}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V')_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)$$

以上の関係に基づくカルノーサイクルの評価は，作業物質の種類に依らずに成り立つ。（発展6備考5参照）

補8）可逆等温膨張・圧縮時の伝熱量は？：

等温下$\mathrm{d}T = 0$における可逆伝熱は温度変化を伴わない潜熱であり，上記補7より，

$$q_\mathrm{r} = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V = T\beta\mathrm{d}V = \frac{T\alpha}{\kappa_T}\mathrm{d}V$$

吸熱（加熱）か発熱（排熱）かは，αの符号で決まる。

$$(= T(\frac{\partial S}{\partial V})_T\mathrm{d}V \quad \because \text{ マクスウェルの関係式})$$

補9）可逆断熱膨張・圧縮時の温度変化は？：

上記補7より，断熱下 $q = 0$ で可逆膨張・圧縮して仕事が生じるときには以下の関係が得られる。

$$0 = C_V\mathrm{d}T + T(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad C_V(\frac{\partial T}{\partial V})_S + T(\frac{\partial p}{\partial T})_V = 0$$

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -\frac{T}{C_V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V = -\frac{T\beta}{C_V} = -\frac{T\alpha}{C_V\kappa_T}$$

昇温か降温かは，αの符号で決まる。

$$(= -\frac{T}{C_V}(\frac{\partial S}{\partial V})_T$$ 等温下の$(\frac{\partial S}{\partial V})_T$に比例する。）

ただし，添字Sはエントロピー一定を意味し，可逆断熱過程（$q_\mathrm{r}/T = \mathrm{d}S = 0$）を意味する。

補10）可逆等温膨張・圧縮時の伝熱量と可逆断熱膨張・圧縮時の温度変化の具体的な分類

κ_TとC_Vは常に正である。加えて，

- 熱膨張（$\alpha > 0$）するとき，膨張時に等温下では吸熱し，断熱下では降温する（P.12）。（通常の物質の場合）
  膨張時の仕事量以下の分子間エネルギー減少となり，不足分が熱運動の鈍化をもたらすことによる。
- 熱収縮（$\alpha < 0$）するとき，膨張時に等温下では発熱し，断熱下では昇温する。（例：大気圧下4℃以下の水）
  膨張時の仕事量以上の分子間エネルギー減少となり，余剰分が熱運動の激化をもたらすことによる。
- $\alpha = 0$ のとき，断熱下の等温変化となり，断熱線と等温線がこの状態（点）で互いに接する。
  膨張時の仕事量相当の分子間エネルギー減少となり，熱運動は変化しない。
- 本文中（P.35）のように，絶対零度では状態によらず$\alpha = 0$ であり，断熱線と等温線が完全に一致する（参考 9H）。

・単原子理想気体の場合，$C_V=\frac{3nR}{2}$，$\beta=\frac{p}{T}$なので，可逆断熱変化時に$(\frac{\partial T}{\partial V})_S=-\frac{T}{C_V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V=-\frac{2p}{3nR}=-\frac{2}{3}\frac{T}{V}$から，$\frac{T}{T_0}=(\frac{V_0}{V})^{\gamma-1}$ の関係が再確認できる(P.12)。ただし，$\gamma=\frac{5}{3}$。

補11）断熱自由膨張時の温度変化は？：
Uが一定に保たれる断熱自由膨張では，7章備考4の公式より一般に以下のように表される。

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_U=-(\frac{\partial T}{\partial U})_V(\frac{\partial U}{\partial V})_T=-\frac{1}{C_V}(\frac{\partial U}{\partial V})_T$$

・理想気体では，$(\frac{\partial U}{\partial V})_T=0$なので，$(\frac{\partial T}{\partial V})_U=0$となり，温度変化しない。

補12）ファン・デル・ワールス流体について(参考6)：ただし1章補2から，$\beta=(\frac{\partial p}{\partial T})_V=\frac{nR}{V-bn}=\frac{1}{T}[p+a(\frac{n}{V})^2]$
なお，各表式で$a=0$のときが理想気体の場合に相当する。

1）可逆等温膨張・圧縮時の伝熱量は？：上記補8から以下となり，膨張時に加熱を要する。

$$q_{\mathrm{r}}=T\beta\mathrm{d}V=\frac{nRT}{V-bn}\mathrm{d}V=[p+a(\frac{n}{V})^2]\mathrm{d}V>0$$

2）可逆断熱膨張・圧縮時の温度変化は？：上記補9から以下となり，膨張時に降温する。

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_S=-\frac{T}{C_V}\beta=-\frac{T}{C_V}\frac{nR}{V-bn}=-\frac{1}{C_V}[p+a(\frac{n}{V})^2]<0$$

3）断熱自由膨張時の温度変化は？：上記補11より以下となり，降温する。(参考1)

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_U=-\frac{1}{C_V}(\frac{\partial U}{\partial V})_T=-\frac{1}{C_V}a(\frac{n}{V})^2<0 \quad \because \text{熱力学的状態方程式(P.35)より}$$

4）C_Vは？：以下の理由により，ファン・デル・ワールス流体のC_Vは理想気体のC_Vと一致する。

・体積が十分大きく(密度が十分小さく)$V/n\gg b,a/RT$であれば，1章補2のように，状態方程式は理想気体と一致し，定積熱容量C_Vも理想気体のC_Vに等しい。

・C_Vは体積に依存しない。∵上記補7から$\frac{1}{T}(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T=(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V=(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nR}{V-bn})_V=0$

補13）備考5の関係式$\frac{\kappa_S}{\kappa_T}=\frac{C_V}{C_p}$の導出に，d$S$が全微分であることは必要か？：
備考5の関係式の導出には，マクスウェルの関係式などの全微分が可能となる条件は用いられていない。
微小伝熱量qに関して，可逆仕事による等圧下の体積変化dVの後に等積下の圧力変化dpが続く場合の表式を利用して，以下のように全く同じ関係が得られる。

$$q=C_p(\frac{\partial T}{\partial V})_p\mathrm{d}V+C_V(\frac{\partial T}{\partial p})_V\mathrm{d}p \quad\Rightarrow\quad 0=C_p(\frac{\partial T}{\partial V})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_Q+C_V(\frac{\partial T}{\partial p})_V \quad \text{また}\ (\frac{\partial T}{\partial V})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_T(\frac{\partial p}{\partial T})_V=-1\ \text{より，}$$

$$\frac{C_p(\frac{\partial T}{\partial V})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_Q/[C_V(\frac{\partial T}{\partial p})_V]}{(\frac{\partial T}{\partial V})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_T/(\frac{\partial T}{\partial p})_V}=1 \quad\Rightarrow\quad \frac{C_p(\frac{\partial V}{\partial p})_Q}{C_V(\frac{\partial V}{\partial p})_T}=1 \quad\Rightarrow\quad \frac{\kappa_Q}{\kappa_T}=\frac{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_Q}{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T}=\frac{C_V}{C_p}$$

ただし添字Sと同様に，添字Qは断熱下($q=0$)を意味する。

第8章 補足説明（章末へ）

補1）等エントロピー系の平衡状態の条件は？： 断熱系とは異なる。（参考15）

等エントロピー・等積系： 内部エネルギー U最小

等エントロピー・等圧系： エンタルピー H最小

他の場合と同様に，熱力学不等式が導出される（下記 $U(S,V)$についての補4参照）。

補2）$f(u,v)=-u^2+4uv-v^2$について，$(\frac{\partial^2 f}{\partial u\partial v})^2-(\frac{\partial^2 f}{\partial u^2})_v(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_u$を確認すると？：

$(\frac{\partial^2 f}{\partial u^2})_v=-2$，$(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_u=-2$，$\frac{\partial^2 f}{\partial u\partial v}=4$ から，$(\frac{\partial^2 f}{\partial u\partial v})^2-(\frac{\partial^2 f}{\partial u^2})_v(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_u=12>0$ となる。

補3）$S(U,V)$ の $(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U<0$ については？：

$(\frac{\partial S}{\partial V})_U=\frac{p}{T}$ であることから，2階の偏微分にはpとTの微係数が関与し，熱容量や圧縮率の符号を単独で決める不等式とはならないが，以下の通り，κ_TとC_Vが正であれば，常に成り立つ不等式となる。

$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U=(\frac{\partial}{\partial V}\frac{p}{T})_U=\frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial V})_U-\frac{p}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial V})_U=\frac{1}{T}[(\frac{\partial p}{\partial V})_T+(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_U]-\frac{p}{T^2}(\frac{\partial T}{\partial V})_U=\frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial V})_T+\frac{1}{T}(\frac{\partial T}{\partial V})_U[(\frac{\partial p}{\partial T})_V-\frac{p}{T}]$

ここで，$(\frac{\partial T}{\partial V})_U=-(\frac{\partial T}{\partial U})_V(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ および $(\frac{\partial U}{\partial V})_T=T(\frac{\partial p}{\partial T})_V-p$ なので，

$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U=\frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial V})_T-(\frac{\partial T}{\partial U})_V[\frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T]^2=-\frac{1}{TV\kappa_T}-\frac{1}{C_V}[\frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T]^2<0$

なお，この不等式は$-\frac{1}{TV\kappa_T}<0<\frac{1}{C_V}[\frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T]^2$を意味し，係数の大小関係を規定してはいない。

補4）$U(S,V)$ 曲面の凹凸は？ 等エントロピー等積下の熱力学的平衡条件は？：

$S(U,V)$とは逆に，$U(S,V)$は下に凸の曲面となる（参考動画）。

$\because$ $(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S=-(\frac{\partial p}{\partial V})_S=\frac{1}{V\kappa_S}>0$，$(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V=(\frac{\partial T}{\partial S})_V=\frac{T}{C_V}>0$，

$(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V})^2-(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})=-(\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_S+(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_S=(\frac{\partial p}{\partial V})_S[(\frac{\partial T}{\partial S})_V+(\frac{\partial T}{\partial V})_S(\frac{\partial V}{\partial S})_p]=(\frac{\partial p}{\partial V})_S(\frac{\partial T}{\partial S})_p=-\frac{T}{V\kappa_S C_p}<0$

等エントロピー等積下では内部エネルギー最小が熱力学的平衡条件となることに対応している。（参考15）

補5）第3法則は必要か？： 第3法則により絶対零度で$S=0$となり，加えて正の熱容量により有限温度で$S>0$であることが保証されることで，FやGの温度依存性の傾きの正負が決められる。また，Sの絶対値が決まることで，UやHから，$F=U-TS$や$G=H-TS$を決定することができる。ただし，そもそもUやHの絶対値にも任意性があり，Sの値が決まらなくても，比熱の温度依存性など第3法則で直接規定される現象以外については，第2法則までの枠内で，平衡状態の存在を保証する2階微分の正負（曲面の凹凸）に関する熱力学不等式が満足されていれば，以降の事項も含めて特に不都合は生じない。実際，第3法則が最後に説明される，あるいは最後まで説明されない熱力学の教科書も少なくない。なお，熱力学不等式導出の際の$S(U,V)$などの関数の単調性は別途 $p,T>0$であることで決められている（下記補8）。

補6）熱容量，圧縮率の多義性については？：熱容量$C_V = (\partial U/\partial T)_V$や，圧縮率$\kappa_S = -V^{-1}(\partial \mathrm{V}/\partial p)_S$は，熱力学関数の2次の微係数としての役割も併せ持つ。2次の微係数が曲面の凸性を表す量であることから，熱力学的揺らぎとの関係が生じる。（次補7および参考12E 状態量の揺らぎ 参照）

補7）熱力学的揺らぎと熱力学不等式との関係は？：参考12E 参照

状態変数が一意的に決まる平衡状態について，例えば断熱下ではエントロピーは最大値を保ち変化しないはずである。ただし，巨視的な物体が分子・原子などの微視的粒子で構成されているのであれば，平衡状態にあっても，分子・原子レベルの微視的な揺らぎにより状態量は増減する。

等温T_e等圧p_e下にある系について，G最小の平衡状態からの揺らぎが生じたとき，等温等圧下なので，その揺らぎはU,S,Vに生じる。このときの$G = U - TS + pV$の変化を$\Delta G = \Delta U - T_\mathrm{e}\Delta S + p_\mathrm{e}\Delta V$と表す。一方で，この揺らぎの際に生じる温度$T_\mathrm{e}$の熱源からの加熱量を$Q$とすると，第1法則から$Q = \Delta U + p_\mathrm{e}\Delta V$の関係がある。またこのときの熱源エントロピーの減少量は$\Delta S_\mathrm{res} = -Q/T_\mathrm{e}$となる。そこで，熱源も含めた全体のエントロピー変化ΔS_totは以下となる。

$$\Delta S_\mathrm{tot} = \Delta S - \frac{Q}{T_\mathrm{e}} = \Delta S - \frac{\Delta U + p_\mathrm{e}\Delta V}{T_\mathrm{e}}$$

ここで$S(U,V)$については，微小変化$\Delta U, \Delta V$に対する変化量ΔSが以下のように表される。

$$\Delta S \cong \frac{1}{T_\mathrm{e}}\Delta U + \frac{p_\mathrm{e}}{T_\mathrm{e}}\Delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\Delta U)^2 + 2\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)(\Delta U)(\Delta V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^2\right]$$

そこで，ΔS_totは以下となる。

$$\Delta S_\mathrm{tot} \cong \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\Delta U)^2 + 2\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)(\Delta U)(\Delta V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^2\right]$$

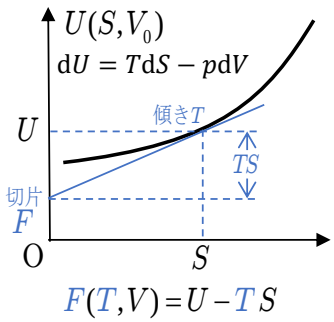
熱源も含めた全体は断熱系と見なすことができるので，等温等圧下にある系におけるG最小の平衡状態は，断熱下にある全体のエントロピー最大の平衡状態に相当する。このエントロピー最大の平衡状態からの揺らぎでは，ΔUやΔVの符号に依らず，全体のエントロピーΔS_totは減少しているはずである。すなわち，上式のΔS_totは，ΔUやΔVに依らず必ず$\Delta S_\mathrm{tot} < 0$となるはずであり，本文中（P.38）で得られた不等式に一致する条件式が，（$\Delta U, \Delta V$は微小という条件付きではあるが）平衡状態からの揺らぎの考察によって得られたことになる。このとき，$S(U,V)$は上に凸となる。

上記の評価では，孤立した部分系としての物体の可能な揺らぎとして，平衡状態を表す$S(U,V)$曲面に沿った微小変位が想定されたが，何故なのか？：分子論に基づく統計的振る舞いを前提とする統計力学では，状態量U,Vで決まる分子集団が占める状態数Wとのボルツマンの関係式（5章備考5）から，例えば気体状態での$S(U,V)$曲面が決まり，この曲面が孤立系(U,V)の熱力学的平衡状態におけるエントロピーSを表す。そこで上の評価は，分子論に基づく統計力学により，状態量U,Vの微視的揺らぎによる状態数Wの変化としてSの変位を評価することに相当している。平衡状態として存在しうる曲面上でのズレなので，曲面上での可逆変化に関与する熱容量や圧縮率と，曲面の凸性を表す2次の微係数を通して関係付けられる。この関係を利用することで，粒子数揺らぎ（密度揺らぎ）を見ることのできる散乱実験により圧縮率が決められる（参考12E補）。

物体の同様な揺らぎを孤立系として評価する際には，本文中（P.38）の合体時とは逆向きの変化として，$s(u,v)$曲面上での状態3から1と2への微小分裂を想定することになる。本文中では，微小ではない場合も含めて，系全体が一様ではなくなる分裂後の状態との比較により，一様な状態がS最大の平衡状態となる条件として，分裂前の状態3におけるSが分裂後の状態1と2の任意の組を内分する点よりも必ず上にあること，すなわちSが上に凸の曲面となることを示し，同一の条件式を得た。

補8）熱力学関数同士の関係は？：

熱力学関数 $U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,p)$ の間には，右図のように，1つの関数の接線の傾きをもう1つの関数の新たな変数として，切片の値をその関数の値に取るという関係がある。



具体的には，$U(S,V)$ ⇔ $F(T,V)$ ⇔ $H(S,p)$ ⇔ $G(T,p)$ の関係を指す。

凸関数に関するこのような変換を一般にルジャンドル変換という。

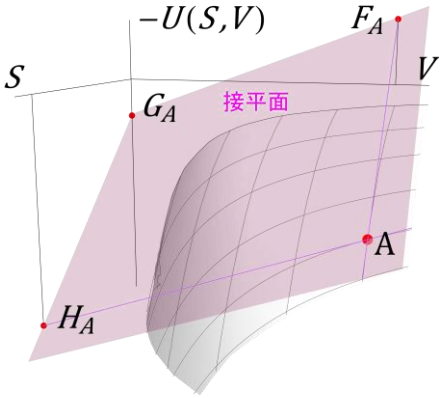
凸関数のルジャンドル変換は同様に凸関数となる。例えば，$U(S,V)$と$F(T,V)$の場合には，$(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S$ から $(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2})_V = -(\frac{\partial S}{\partial T})_V = -1/(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V$ の関係があり，UはSについて下に凸の曲線なので，FはTについて上に凸の曲線となる。このように，1変数についてのルジャンドル変換では，変換した軸方向の凹凸のみが逆転するため，曲面としての凸性は失われる（立体図 参照）。

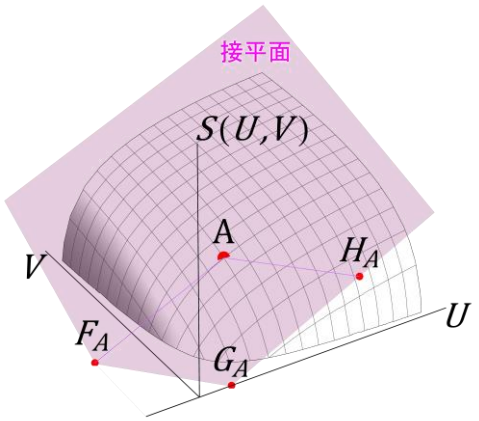
2変数についてルジャンドル変換した関係にある$U(S,V)$と$G(T,p)$については，両軸方向の凸性だけでなく，曲面の凸性も保たれる（$U(S,V)$と$G(T,p)$の立体図）。すなわち8章備考5や上記8章補4の式変形のように，

$$(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}) = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_S + (\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_S = (\frac{\partial p}{\partial V})_S(\frac{\partial T}{\partial S})_p < 0 \text{ から，}$$

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p})^2 - (\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}) = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T + (\frac{\partial S}{\partial T})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial S}{\partial T})_p(\frac{\partial V}{\partial p})_S < 0 \text{ となる。}$$

また，下左図のような$U(S,V)$曲面（を下から見た）図では，曲面上にある点A(S_A, V_A, U_A)における接平面が$U = T_A S - p_A V + G_A$と表される。この接平面上では，点Aを通るV一定の直線について，傾きがT_A，V-U平面$(S = 0)$との交点が$U = F_A$となり，また点Aを通るS一定の直線について，傾きが$-p_A$，S-U平面$(V = 0)$との交点が$U = H_A$となる。さらには，接平面のU軸切片がG_Aとなる。なお参考までに，下右図はS軸を高さ方向とする$S(U,V)$曲面である。（参考6L2）





本文の通り，等温等圧下におけるG最小の平衡条件など，各条件下の平衡条件は全て断熱下のS増大則（第2法則）に基づいている。そこで，上右図のように上に凸となる$S(U,V)$曲面図は，他の条件下における平衡条件を全て含んでいる（参考6L2）。ただし，T,V一定下やT,p一定下の平衡状態については，やはり$F(T,V)$図や$G(T,p)$図による解釈の方が遥かに容易となる。これら立体図を描くためには，$S(U,V)$図の作図では必要とされない傾き$(\frac{\partial F}{\partial T})_V = (\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ の符号（第3法則）が必要となる。

第9章 補足説明（章末へ）

補1）$\mu\Delta N$はエネルギー移動量か？： $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$であり，$G = U + pV - TS$なので，
等温等圧下では，$\Delta G = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$と表され，$\mu\Delta N$には$\Delta U$に加えて粒子数変化に伴う$p\Delta V$や$T\Delta S$の寄与があることが確認できる。

同様に以下の関係がある：

等温等圧下	$\Delta G = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$
等温等積下	$\Delta F = \mu\Delta N = \Delta U - T\Delta S$
等エントロピー等圧下	$\Delta H = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V$
等エントロピー等積下	$\Delta U = \mu\Delta N$

補2）等エントロピー下の可逆な粒子数変化は断熱過程か？：
5章備考3の通り，断熱系とは外部との間で伝熱と物質の出入りがない系を指す。粒子数変化時には必ず$\mathrm{d}S_1 = s\mathrm{d}N$が起こるので，等エントロピー下における粒子数変化は，$\mathrm{d}S = 0$の可逆操作であっても断熱変化（$q_\mathrm{r} = 0$）を意味しない。補償する伝熱$q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S_2$が生じることで全エントロピーが一定$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0$に保たれる。

補3）$F(T,V,N)$は示強変数の関数として表せないのか？：
示強変数$v = V/N$により，$G(T,p,N) = \mu(T,p)N$と類似の$F(T,V,N) = f(T,v)N$と表せる。このとき本文中の通り，$F(T,V,N)/2 = F(T,V/2,N/2) = f(T,v)N/2 \neq f(T,2v)N/2 = F(T,V,N/2)$であることも確認できる。
ただし，T,V固定下のFのNに関する偏微分係数は$(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$であり，以下の自明な関係がある。

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = f\left(T,\frac{V}{N}\right) - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \frac{V}{N} = f + pv \qquad \text{同様に，} \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = h\left(\frac{S}{N},p\right) - \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \frac{S}{N} = h - Ts$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = u\left(\frac{S}{N},\frac{V}{N}\right) - \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \frac{S}{N} - \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \frac{V}{N} = u - Ts + pv$$

補4）何故，$S(U,V,N)$，$S(H,p,N)$，$F(T,V,N)$の粒子数Nに関する熱力学不等式は，$S(U,V)$，$S(H,p)$，$F(T,V)$の熱力学不等式に一致するのか？：
例えば$F(T,V,N)$に関しては，上記補3の通り，Vを固定してNを増やす操作は$f(T,v)$についてvを小さくする操作となることから，$F(T,V,N)$のNに関する偏微分が$f(T,v)$のvに関する偏微分で決まることになり，熱力学不等式が一致する。他も同様である。（参考17B）。
$F(T,V,N)$について，具体的には以下の通り，

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial}{\partial N}\left(f\left(T,\frac{V}{N}\right) - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \frac{V}{N}\right)\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \frac{V}{N^2} + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \frac{V}{N^2} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T \frac{V^2}{N^3} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N}\left(\frac{V}{N}\right)^2$$

$$\because \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial (Nv)}\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,N} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T$$

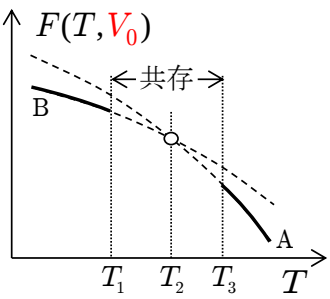
補5）多成分系の化学ポテンシャルμ_iの変数は？：
物質量による表記 $G = \sum \mu_i n_i$に基づく関係から，全物質量をn（固定），各成分のモル濃度を$x_i = n_i/n\ (= N_i/N)$として，μ_iの一般形が示強変数のみの関数として$\mu_i(T,p,x_1,x_2,\cdots,x_i,\cdots)$のように表せる。
例えば2成分系では一般に$G(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2) = \lambda G(T,p,n_1,n_2)$となるので，$\lambda = 1/n$として，

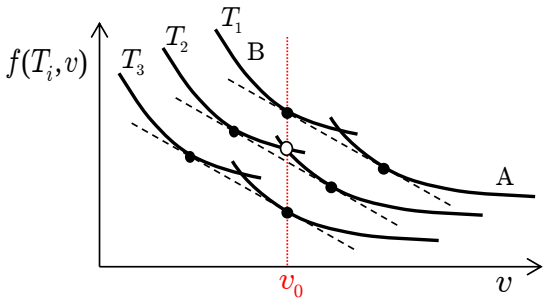
$$G(T,p,x_1,x_2) = G(T,p,n_1/n,n_2/n) = (1/n)G(T,p,n_1,n_2)\ (= (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)/n = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)$$

の関係がある。そこで$g = G(T,p,x_1,x_2) = G(T,p,n_1,n_2)/n$の全微分に関する関係 $\mathrm{d}g = \mathrm{d}G/n = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}p + \mu_1\mathrm{d}x_1 + \mu_2\mathrm{d}x_2$から，$\mu_i = (\partial g/\partial x_i)_{T,p,x_{j\neq i}}$となり，$\mu_i$の一般形は全物質量$n$に依らずに$\mu_i(T,p,\{x_j\})$（ただし$\{x_j\} = x_1,x_2,\cdots,x_j,\cdots,\sum x_j = 1$）と表せる。なお，異種理想気体分子の混合物では$\mu_i(T,p,x_i)$となる（11章）。また，分子間相互作用のある場合の一般形の例は発展1備考を参照。

第10章 補足説明(章末へ)

補1) ヘルムホルツ自由エネルギーも1次相転移時には交差するのでは？:





ヘルムホルツ自由エネルギー$F(T,V_0)$の温度依存性は$G(T,p_\mathrm{e})$と同じく上に凸の減少関数となり(P. 41), A, B2相の曲線は共存域で交差する(上左図)。しかし, 交点で温度T_2は等しいものの圧力$p_\mathrm{A}, p_\mathrm{B}$は異なり, 2相は力学平衡にはなく共存条件を満たしていない。前章の等温等積下にある部分系の共存条件の通り, 2相の共存は$f(T_i,v)$が共通接線をもつ区間でおこる。そこで, 共存域の温度区間T_1-T_3における2相の$f(T_i,v)$の変化は, 例えば本文中の$p(V)$相図に対応させると上右図のようになり, 両相の$f_\mathrm{A,B}(T_i,v)$がv_0で交差する状態○は必ず共存域内にあり, 安定な平衡状態ではないことが分かる。すなわち上左図の通り, $F(T,V_0)$図中の2相は交点の前後の温度で共存域に入ることになる。

補2) $T(S)$相図中の等エントロピーS_0下の共存は？: $p(V)$相図中の等積V_0下で共存域を縦断する際と同様な状況は, $T(S)$相図中の等エントロピーS_0下で共存域を縦断するときに生じる。なお, 等エントロピー等圧下の共存なので, 参考15のような$h(s,p_i)$曲線の共通接線が共存を表す。

補3) 1次相転移の過冷却・過加熱(通常は過熱と表記)についての熱力学的な解釈は？:

1)昇温による相転移($\Delta S>0$)では, 潜熱は吸熱 ∴ $L=T_\mathrm{tr}\Delta S>0$

過加熱($T>T_\mathrm{tr}$)が起きれば, $0<\dfrac{L}{T}=\dfrac{T_\mathrm{tr}}{T}\Delta S<\Delta S$

2)冷却による相転移($\Delta S<0$)では, 潜熱は発熱 ∴ $L=T_\mathrm{tr}\Delta S<0$

過冷却($T<T_\mathrm{tr}$)が起きれば, $\dfrac{L}{T}=\dfrac{T_\mathrm{tr}}{T}\Delta S<\Delta S<0$

$Q=L$として, 何れの過程でも$Q/T<\Delta S$の関係があり, 過冷却下の固化や過加熱下の融解が非平衡下の不可逆過程であることを確認することができる。

補4) クラペイロン＝クラウジウスの式 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{L}{T\Delta V}$ の歴史的意義は？: $\dfrac{\mathrm{d}p\Delta V}{L}=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ と変形することで, 気－液共存領域内にある飽和蒸気を作業物質として, $T_2=T$ と $T_1=T-\mathrm{d}T$ の2つの熱源と伝熱し, 蒸発と凝縮を繰り返す可逆カルノーサイクルの効率を表す式 $\eta_\mathrm{r}=\dfrac{W}{Q_2}\cong\dfrac{\mathrm{d}p\Delta V}{L}=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}=1-\dfrac{T_1}{T_2}$ が得られる(参考6K)。そこで歴史的には, この式の種々の物質における成立の確認が, 可逆熱機関に関するカルノーの定理が作業物質に依らず成り立つことの実験的証明と捉えられ, 重要視された(参考1A)。

第11章 補足説明(章末へ)

補1) 相平衡と化学平衡における平衡移動の法則に違いはあるのか？：

2相共存時の2相の割合変化による平衡移動では，温度と圧力が一定に保たれる。

化学平衡の場合，温度と圧力が一定に保たれるわけではなく，質量作用の法則に従い，温度や圧力に依存して成分割合(濃度)が連続的に変化する。

補2) 化学反応 $A_2 \rightleftarrows 2A$ の例：（ギブズ＝デュエムの関係式とギブズ＝ヘルムホルツの式を用いない導出）

等温･等圧下での平衡条件：混合系のギブズ自由エネルギー最小。

$$G = [\mu_1^0(T,p) + RT\ln x_1]n_1 + [\mu_2^0(T,p) + RT\ln x_2]n_2$$

→ 極値条件 $\Delta G = 0$（右下図，11章備考4）

$$0 = (\mu_1^0 + RT\ln x_1)\Delta n_1 + n_1 RT\Delta(\ln x_1) + (\mu_2^0 + RT\ln x_2)\Delta n_2 + n_2 RT\Delta(\ln x_2)$$

$$= (\mu_1^0 + RT\ln x_1)\Delta n_1 + (\mu_2^0 + RT\ln x_2)\Delta n_2 + RT(n_1\frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2\frac{\Delta x_2}{x_2})$$

$$= (\mu_1^0 + RT\ln x_1)\Delta n_1 + (\mu_2^0 + RT\ln x_2)\Delta n_2$$

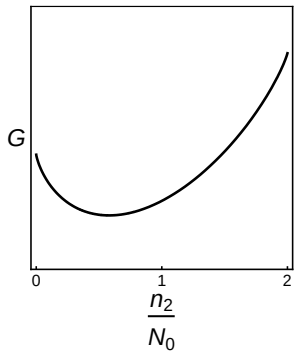
ここで，$n_1\frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2\frac{\Delta x_2}{x_2} = n_1\Delta x_1\frac{n_1+n_2}{n_1} + n_2\Delta x_2\frac{n_1+n_2}{n_2} = (n_1+n_2)(\Delta x_1 + \Delta x_2)$

$$= (n_1+n_2)\Delta(x_1+x_2) = (n_1+n_2)\Delta(1) = 0$$

また，化学反応式から，$-\frac{\Delta n_1}{1} = \frac{\Delta n_2}{2}$

$$\therefore 0 = -(\mu_1^0 + RT\ln x_1)\cdot 1 + (\mu_2^0 + RT\ln x_2)\cdot 2$$

$$2\cdot\ln x_2 - 1\cdot\ln x_1 = -\frac{1}{RT}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0)$$



$n_1 = N_0$ のとき $n_2 = 0$
$n_1 = 0$ のとき $n_2 = 2N_0$

化学平衡の法則（質量作用の法則）：

$$\frac{(x_2)^2}{(x_1)^1} = \exp[-\frac{1}{RT}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0)] \equiv K(T,p)$$

ここで，$\mu(T,p) = \mu_{p_0}(T) + RT\ln(p/p_0)$ より，

$$-\frac{1}{RT}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0) = -\frac{1}{RT}[2\cdot\mu_{p_0,2}^0(T) - 1\cdot\mu_{p_0,1}^0(T)] + \ln(\frac{p}{p_0})^{1-2}$$

$\therefore K(T,p) = (p/p_0)^{\Delta\nu}\, K_{p_0}(T)$ ただし，$\Delta\nu = 1 - 2$

分圧 $p_i\ (= px_i)$に関する平衡定数として，

$$\frac{(p_2/p_0)^2}{(p_1/p_0)^1} = K_{p_0}(T)$$

反応熱 Δh：反応に伴うエンタルピー変化 $\frac{\Delta h}{RT^2} = (\frac{\partial\ln K}{\partial T})_p$

$$(\frac{\partial\ln K}{\partial T})_p = \frac{\partial}{\partial T}[-\frac{1}{RT}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0)]$$

$$= \frac{1}{RT^2}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0) - \frac{1}{RT}(2\cdot\frac{\partial}{\partial T}\mu_2^0 - 1\cdot\frac{\partial}{\partial T}\mu_1^0)$$

$$= \frac{1}{RT^2}(2\cdot\mu_2^0 - 1\cdot\mu_1^0) - \frac{1}{RT}[2\cdot(-s_2^0) - 1\cdot(-s_1^0)]$$

$$= \frac{1}{RT^2}[2\cdot(\mu_2^0 + Ts_2^0) - 1\cdot(\mu_1^0 + Ts_1^0)]$$

$$= \frac{1}{RT^2}[2\cdot h_2^0 - 1\cdot h_1^0] = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

ただし，$A^2 \rightarrow 2A$が吸熱反応のとき，$\Delta h > 0$である。