戸田昭彦（広島大学）

（参考15）等エントロピー系（$\mathrm{d}S = 0$）

以下では，分子・原子など粒子の出入りがない閉鎖系を前提としている。

A. 可能な変化：$q/T_\mathrm{e} \le \mathrm{d}S = 0$（ただし，$T_\mathrm{e}$は外部熱源の温度）より$q \le 0$。$\mathrm{d}U = q - p\mathrm{d}V$なので，

１．等エントロピー・等積系 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}V = 0 \;\rightarrow\; \mathrm{d}U = q \le 0$

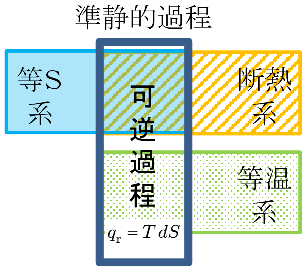
２．等エントロピー・等圧系 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}p = 0 \;\rightarrow$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = (\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) = (\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V) = q \le 0$$

∴可能な変化は，各々，内部エネルギーU，エンタルピーHが減少する向きである。

・可逆な等エントロピー過程では，等号$q = 0$が成り立つ。摩擦熱などが生じない可逆な断熱過程（$\Delta U = W$）を意味する。等積系，等圧系では各々$\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$となる。

・不可逆な等エントロピー過程（$q < 0$）では，系内部のエントロピーは変化せず，摩擦熱などの排熱（$q < 0$）の必要が生じるため，断熱過程とはならない。等積系，等圧系では排熱により各々$\Delta U < 0$，$\Delta H < 0$となる。また一般に，排熱分を除いた量が仕事量の上限となり，（外部への仕事量$-W$）＜（エネルギー減少量$-\Delta U$）となる。



以上を図示すると，右図のように，可逆な等エントロピー変化のみ，断熱過程となる。等エントロピー過程一般を断熱過程と同一視すべきではない。

B. 熱力学的平衡条件

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

等エントロピー系とは，摩擦などによる熱散逸あるいは物質拡散によるエントロピー上昇分を周囲の環境に排熱することでU, Hが減少し，最小となった状態が最安定であるような系である。すなわち，等エントロピー系の平衡条件は非断熱系における平衡条件であり，断熱系の平衡条件（S最大）とは異なる。

エントロピーを一定に保ちながら非断熱下で平衡へと向かう不可逆過程としては，単一過程として行える断熱，等積，等温，等圧過程とは異なり，エントロピー増大を伴う不可逆過程である熱散逸や物質拡散と同時に，エントロピーを元に戻す操作として排熱を行うという複数の過程を想定する必要がある。一方で以下のように，等エントロピー・等積系では全ての熱力学不等式が熱容量や圧縮率と直に関係づけられるので，熱力学不等式の考察を行う際には便利な系となる。

C. 熱力学不等式$C_V, C_p, \kappa_S, \kappa_T > 0$

1. $U(S, V)$について，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$より，$(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T > 0$，$(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -p < 0$

等エントロピー等積下で起こりうる変化は，Uが減少する向きである。

そこで，本文第8章での断熱等積下における$S(U, V)$の場合と同様の考察により，$U(S, V)$の曲面は下に凸となる。そのため，以下の不等式が任意の$\Delta S, \Delta V$について常に成り立つ。（参考16 参照）

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

そこで以下の熱力学不等式が満足される。

$$(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V > 0 \quad , \quad (\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}) < 0 \quad , \quad (\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S > 0$$

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

2）$(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S > 0$から，$(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S = -(\frac{\partial p}{\partial V})_S = \frac{1}{V\kappa_S} > 0 \quad \Rightarrow$ 断熱圧縮率 $\kappa_S > 0$

3）$(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}) < 0$から，

$$(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V})^2 - (\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}) = -(\frac{\partial T}{\partial V})_S(\frac{\partial p}{\partial S})_V + (\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_S$$

$$= (\frac{\partial T}{\partial S})_V[(\frac{\partial p}{\partial V})_S + (\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial S}{\partial V})_T] = (\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial p}{\partial V})_T = \frac{-T}{VC_V\kappa_T} < 0 \quad \Rightarrow \text{等温圧縮率 } \kappa_T > 0$$

$$= (\frac{\partial p}{\partial V})_S[(\frac{\partial T}{\partial S})_V + (\frac{\partial T}{\partial V})_S(\frac{\partial V}{\partial S})_p] = (\frac{\partial p}{\partial V})_S(\frac{\partial T}{\partial S})_p = \frac{-T}{VC_p\kappa_S} < 0 \quad \Rightarrow \text{等圧熱容量 } C_p > 0$$

２．$H(S,p)$について，$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$より，$(\frac{\partial H}{\partial S})_p = T > 0$, $(\frac{\partial H}{\partial p})_S = V > 0$

等エントロピー等圧下で起こりうる変化は，Hが減少する向きである。
そこで，本文第8章での断熱等圧下における$S(H, p_\mathrm{e})$の場合と同様の考察により，$H(S, p_\mathrm{e})\ vs.S$の曲線は下に凸となる。そのため，以下の熱力学不等式が満足される。

$(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2})_p > 0$から，$(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2})_p = (\frac{\partial T}{\partial S})_p = \frac{T}{C_p} > 0 \quad \Rightarrow$ 定圧熱容量 $C_p > 0$

なお，$(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2})_S$については，$\kappa_S > 0$より，$(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2})_S = (\frac{\partial V}{\partial p})_S = -V\kappa_S < 0$ ∴上に凸

すなわち，$H(S,p)$曲面の凹凸は向きにより異なり，一意的には決まらない。

D. 粒子数変化を伴う等エントロピー過程については，粒子数変化時に必ず$\mathrm{d}S_1 = s\mathrm{d}N$が生じるので，等エントロピー下では以下のような補償する伝熱$q = T\mathrm{d}S_2$が生じることで全エントロピーが一定$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0$に保たれている。

粒子数減少（$\Delta N = -\mathrm{d}N < 0$）を伴う等エントロピー下の可逆過程について，

１．等エントロピー等圧下

1）系から$\mathrm{d}N$だけ切り離す： $\mathrm{d}S_1 = -s\mathrm{d}N$，　$\mathrm{d}H_1 = -h\mathrm{d}N$

2）等圧加熱により元のエントロピーに戻す： $\mathrm{d}H_2 = q = T\mathrm{d}S_2 = -T\mathrm{d}S_1 = Ts\mathrm{d}N$

以上より，$-\mu\mathrm{d}N = -(h - Ts)\mathrm{d}N = \mathrm{d}H_1 + \mathrm{d}H_2 = \mathrm{d}H$

２．等エントロピー等積下

1）系から$\mathrm{d}N$だけ切り離す： $\mathrm{d}S_1 = -s\mathrm{d}N$，　$\mathrm{d}U_1 = -u\mathrm{d}N$

2）断熱膨張（$\Delta \mathrm{S} = 0$）により元の体積に戻す： $\mathrm{d}U_2 = -p\mathrm{d}V = -pv\mathrm{d}N$

3）等積加熱により元のエントロピーに戻す： $\mathrm{d}U_3 = q = T\mathrm{d}S_2 = -T\mathrm{d}S_1 = Ts\mathrm{d}N$

以上より，$-\mu\mathrm{d}N = -(u + pv - Ts)\mathrm{d}N = \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2 + \mathrm{d}U_3 = \mathrm{d}U$

E. 部分系共存の熱力学的平衡条件

本文第9章での結論と同じく，T, p, μが互いに等しいことが共存の条件となる。

1．等エントロピー等積系：等エネルギー等積系（断熱等積下の孤立系）の場合と同様の考察により，$U(S,V)$が最小となるよう，共存領域では，下に凸となる$U(S,V)$の各曲面が接平面を共有し，接点の状態で共存する。

2．等エントロピー等圧系：等エンタルピー等圧系（断熱等圧系）や等温等積系の場合と同様の考察により，等圧下で$H(S,p_\mathrm{e})$が最小となるよう，共存領域では，共通の圧力p_e下にあり下に凸となる$H(S,p_\mathrm{e})$の各曲線が接線を共有し，接点の状態で共存する。

F. 等エントロピー・等エネルギー系 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}U = 0 \to p\mathrm{d}V/T = (q - \mathrm{d}U)/T = q/T \le \mathrm{d}S = 0$

可能な変化は体積Vが減少する向きであり，散逸によるS上昇分を周囲に排熱した後，U減少分を可逆断熱圧縮による仕事で元に戻す必要性から$\Delta V < 0$となる。V最小で安定な平衡となる。

$V(S,U)$について，$\mathrm{d}V = \dfrac{T}{p}\mathrm{d}S - \dfrac{1}{p}\mathrm{d}U$ より，$\left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_U = \dfrac{T}{p} > 0$，$\left(\dfrac{\partial V}{\partial U}\right)_S = -\dfrac{1}{p} < 0$

また，$S(U,V)$が上に凸の曲面であることから，$V(S,U)$は下に凸の曲面となる。