戸田昭彦（広島大学）

（参考９）準静的過程と可逆過程，不可逆過程

「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過程」として定義される準静的過程が可逆過程と同義となり，仮想的な極限操作ではあるが具体的な可逆操作として構成可能であることを，全体を断熱系として見たときのエントロピー増大量の評価を通して示す。なお，「無限にゆっくりと行われる過程」とする異なる定義の下，同義ではないとする立場もありうる。ただし，熱力学の構成の中で，この立場にたつ“準静的過程”を改めて導入する必要性は生じない。また，2つの異なる定義及びその帰結を併用し混同することは混乱を招くので注意深く避けられなければならない。

A. 温度差のある伝熱，圧力差のある仕事

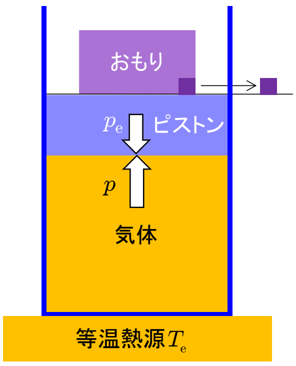
1．温度差のある伝熱について

温度T_1, T_2 ($T_1 < T_2$)の2つの熱源間で伝熱Qが生じるとき，全体のエントロピー変化ΔS_{total}は，

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = \frac{Q}{T_1 T_2}(T_2 - T_1) > 0$$

となり，全体を断熱系として見たとき，エントロピーが増大する不可逆過程であることが確認できる。

2．圧力差のある仕事について



右図のように，ピストン上に置かれた有限量の錘を外し，圧力差のある状態下で気体が体積変化するとき，錘を載せたバネの振動のように純粋に力学的な過程であれば，ピストンは上下振動を繰り返し平衡に至ることはない。一方，摩擦などの発熱による散逸を含む熱力学的な過程として平衡に至る場合，以下のような不可逆過程となることが確認される。

先ず，温度T_eの熱源により等温状態に保たれた気体について，その圧力をp，ピストンによる圧力をp_eとして，圧力差$p > p_e$のある状態で膨張$\Delta V > 0$して仕事を行うとき，仕事によるエネルギー変化は$\Delta W = -p\Delta V + p_e \Delta V = -(p - p_e)\Delta V < 0$となり，圧力差のない状態（$p_e = p$）で可逆的に膨張するときと比較すると，エネルギーのロスが生じていることが分かる。純粋に力学的な過程であれば，この差はロスではなくピストンの運動エネルギーとなり上下振動をもたらすが，平衡へと至る熱力学的過程の場合，この差が損失分となり摩擦などによる発熱

Qとして散逸されていることになる。理想気体の場合，等温下では$\Delta U = 0$なので，$Q = -\Delta W = (p - p_\mathrm{e})\Delta V$であり，この発熱を受け取る熱源のエントロピー変化$\Delta S_\mathrm{ex}$は，

$$\Delta S_\mathrm{ex} = \frac{Q}{T_\mathrm{e}} = \frac{1}{T_\mathrm{e}}(p - p_\mathrm{e})\Delta V > 0$$

となる。そこで，装置と熱源の全体を断熱系として見たとき，圧力差のない可逆な過程と比較して，$\Delta S_\mathrm{ex} > 0$のエントロピー増大が生じていることがわかる。すなわち，外圧よりも高圧の状態$p - p_\mathrm{e} > 0$にある気体の膨張は断熱系でエントロピーが増大する不可逆過程であることが分かる。

因みに圧力差が逆のとき気体は圧縮されるが，この際にも膨張時と同様に，エネルギーロス分に相当する発熱とエントロピー増大が生じる。圧力差下の気体の膨張・圧縮は決して可逆（互いに逆向きの変化）ではないことが確認できる。

B. 無限小の温度差，圧力差での可逆な伝熱，仕事

温度差や圧力差など平衡状態からのズレの度合い，すなわち非平衡度が，平衡へと向かう不可逆変化の駆動力となる。駆動力によりもたらされる変化の速度係数は，一般的には輸送係数と呼ばれ，熱伝導や粘性の係数として表される。輸送係数が有限であれば，駆動力が無限小の極限で変化は無限にゆっくりと起こる。

1．速さ（摩擦熱）ゼロ（無限小の圧力差）の極限で仕事を行う過程の可逆性について

速さvに比例した粘性力$F_v = \eta v$が作用するピストンを経過時間$\tau = \delta^{-1}$で距離xだけ動かし気体を圧縮する。このときの外力は，シリンダ内で均一な平衡状態に保たれている気体の圧力に相当する力Fと，粘性力F_vの和となる。 つまり，上記Aで考察した圧力差のあるピストンに相当する。

$F_v = \eta(x/\tau) = \eta x\delta$であり，ジュールの法則（摩擦→熱）により，（総発熱量）＝（粘性力による仕事量）なので，$Q = F_v x = \eta x^2\delta$となる。

系はこの発熱分だけ加熱されることになり，総エントロピー生成は$\Delta S = Q/T = \eta x^2\delta/T$となる。

すなわち，無限にゆっくりと行う極限（$\tau \to \infty \ \therefore \delta \to 0$）の仮想的な操作により$\lim_{\delta\to 0} F_v, Q, \Delta S = 0$となり，圧力差ゼロの極限で有限の仕事$Fx$を行える可逆過程となる。

補）静止摩擦のように一定の摩擦力F_0による圧力差が常にある場合$Q = F_0 x$，$\Delta S = F_0 x/T$となり，無限にゆっくりと行う極限（$\tau \to \infty \ \therefore \delta \to 0$）でも$\lim_{\delta\to 0} Q, \Delta S \neq 0$であり，不可逆過程となる。

2．温度差ゼロの極限で伝熱させる過程の可逆性について

上記Aで考察したような温度T_1, T_2の二つの（温度変化しない）熱源間の伝熱を考える。

ニュートンの法則： 温度差$T_2 - T_1 (= b\delta > 0)$の間を流れる単位時間当たりの熱の流れ（熱流束）$J$は,この温度差に比例し，以下のように表される。

$J = K(T_2 - T_1) = Kb\delta$，ただし，$K$は熱伝達係数。

このニュートンの法則により，経過時間$\tau = \delta^{-1}$で2つの熱源間で伝熱するとき，

1. 総伝熱量 $Q = J\tau = Kb \neq 0$ 有限値
2. 単位時間当たりのエントロピー生成 $\Lambda = \dfrac{J}{T_1} - \dfrac{J}{T_2} = K\dfrac{(T_2 - T_1)^2}{T_1 T_2} = \dfrac{Q^2}{KT_1T_2}\delta^2$
3. 総エントロピー生成 $\Delta S = \Lambda\tau = \dfrac{Q^2}{KT_1T_2}\delta \ (= \dfrac{Q}{T_1T_2}b\delta = \dfrac{Q}{T_1} - \dfrac{Q}{T_2})$

そこで，任意の$\varepsilon > 0$に対し，ある$\delta (= \varepsilon KT_1T_2/Q^2) > 0$が存在し，$0 < T_2 - T_1 < b\delta$を満たす温度差間を$\tau > \delta^{-1}$の所要時間で$Q$だけ伝熱させるとき，$\Delta S < \varepsilon$とできる。

すなわち，2つの熱源からなる系全体を外部に対して断熱系と見なしたとき，温度差を十分小さくとり，無限にゆっくりと時間をかけて伝熱を行う極限（$\tau \to \infty \ \therefore \delta \to 0$）で，有限の伝熱量$Q$のまま$\Delta S$をいくらでも小さくできる。つまり，温度差ゼロの極限の仮想的な準静的操作により，有限の熱量Qを伝熱する$\lim_{\delta \to 0} \Delta S = 0$の可逆過程となることが確認できた。

以上のような$\varepsilon - \delta$論法により，極限操作の意味を明瞭にできた。

補）温度差一定の場合，$Q = K\Delta T_0 \tau > 0$の不可逆過程$\Delta S = (K\Delta T_0^2 \tau)/(T_1 T_2) > 0$となり，例え無限小の熱伝達係数$K$で無限の時間$\tau$をかけたとしても，有限量の伝熱$Q$で$K\tau$は無限小とはならず，$\Delta S$もゼロとはならない。

上記1の圧力差下の仕事におけるΔSの評価は，定圧，昇・降圧に依らないので，共に同様に成り立つであろう。一方，温度差下の伝熱に関しては，エントロピーの定義に用いられたクラウジウスの定理でも可逆な熱の出入りは等温過程に限定されていたので，上記2における一定温度で有限量の伝熱を行う際のΔSの評価とは別に，伝熱が温度変化を伴う場合についても確認しておく必要がある。

C. 熱の出入りにより温度変化する可逆過程について

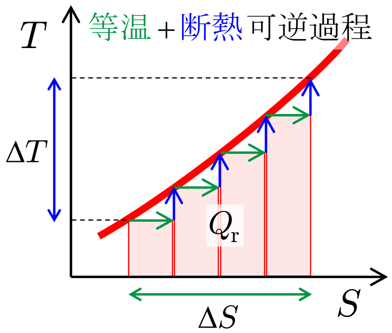
クラウジウスの原理によれば，熱の出入りを伴う可逆過程は，温度差の生じない過程，従って等温過程に限られているように思われる。それでは，熱の出入りにより温度変化する可逆過程とは，どのような過程としてあり得るのであろうか。

まず，温度差なしで準静的になされる熱の出入りは可逆に行える。この際のQとSについて，微小変化の場合には以下の関係が成り立つ。

$$\mathrm{d}S = \frac{q_\mathrm{r}}{T} \qquad (*)$$

ただし，式(*)は状態量としてのエントロピー（変化）の定義式でもある。その導出時に用いられたクラウジウスの定理では，熱源との可逆な熱の出入りは等温過程（T一定）に限定されていた。

SとTの2変数で状態が特定される系で，右図の滑らかな太曲線（赤）で表されるような，連続的に温度とエントロピーが変化する（加熱・冷却を伴う）可逆な状態変化の経路を考える。この過程は，以下の可逆な無限小変化を無限回重ねることで実現することができる。



理想気体のカルノーサイクルでは，可逆な操作として，等温膨張・圧縮過程による熱の出入り（加熱・排熱）と，断熱圧縮・膨張過程による昇・降温とを想定した。ここでも同様に，右図中にそれぞれ緑と青の矢印で示されているような，温度差なく等温下（$\mathrm{d}T = 0$）で行われる可逆な熱の出入りと，可逆断熱過程（$\mathrm{d}S = 0$）による昇・降温とを組み合わせた過程を考え，これらを無限小変化として無限回重ねて行う。これらの操作は全て可逆過程であり，無限小変位を無限回重ねて行う極限では，連続的に温度とエントロピーが変化する可逆な状態変化の経路と一致する（区別できない）。例えば，等温膨張時の加熱と断熱圧縮時の昇温を無限小無限回重ねて行う極限として，一定体積下での加熱による昇温過程と区別されない操作を行うことができる。

この可逆過程では以下が成り立つ。

1. エントロピーの総変化量ΔSは等温加熱時の式(*)の総和により決まる。このΔSは同じ始状態 b，終状態 e を結ぶ全ての可逆過程で等しい。

$$\Delta S = S_e - S_b = \sum\nolimits_i \mathrm{d}S_i = \sum\nolimits_i \frac{q_i}{T_i} \qquad (1)$$

2. このとき出入りする熱の総量は，図中の各短冊の面積を合計した総面積に相当する。この総面積は，無限小変位を無限回重ねて行う極限で，T曲線とx軸で囲まれた部分の面積に等しい。

$$Q_\mathrm{r} = \sum\nolimits_i q_{\mathrm{r}i} = \sum\nolimits_i T_i \mathrm{d}S_i \to \int_{S_b}^{S_e} T\,\mathrm{d}S \qquad (2)$$

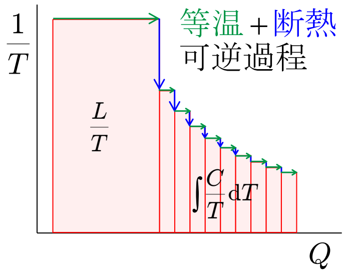
1.2.により，この過程では，T曲線下の面積に相当する熱Q_rによりエントロピーがΔSだけ変化し，温度変化ΔTがもたらされている。ただし，可逆な伝熱によるエントロピー変化では等温伝熱が前提となり，温度変化が生じる可逆な断熱圧縮時にはエントロピーは変化しないので，ΔTあるいは$\mathrm{d}T$は(1),(2)式には現れない。

一般に，可逆な温度変化時の$q_\mathrm{r} - \mathrm{d}T$の関係は，熱容量$C$により，$q_\mathrm{r} = C\mathrm{d}T$と表される。一方，等温と断熱の可逆な無限小変位を無限回重ねた極限の過程として同じ経路を辿ったとき，i番目の等温過程で$q_{\mathrm{r}i}$が，その直後の断熱過程で$\mathrm{d}T_{i+}$の変化が生じることになる。そこで熱容量Cは，特定の経路（等積変化，等圧変化など）において，同時に起こる加熱－昇温間の係数としてではなく，等温過程の$q_{\mathrm{r}i}$と，直後の断熱過程の$\mathrm{d}T_{i+}$とを関連付ける係数$q_{\mathrm{r}i} = C\mathrm{d}T_{i+}$としても決定できる（下記 補 参照）。すなわち，熱容量Cを可逆過程により求めたいとき，等温と断熱の可逆な無限小変位により定められることになる。以上より，可逆な温度変化時には，以下の表式が得られる。

(1)式より，$\Delta S = \sum\nolimits_i \dfrac{q_{\mathrm{r}i}}{T_i} = \sum\nolimits_i \dfrac{C\,\mathrm{d}T_{i+}}{T_i} \to \displaystyle\int_{T_b}^{T_e} \frac{C}{T}\mathrm{d}T$　　また(2)式より，$Q_\mathrm{r} = \sum\nolimits_i q_{\mathrm{r}i} \to \displaystyle\int_{T_b}^{T_e} C\,\mathrm{d}T$

なお熱容量Cは，特定の経路に沿って隣り合う過程における変化量間を関係付ける係数なので，当然経路に依存する。

巨視的変化としての伝熱には，温度変化せず仕事あるいは1次相転移のみが生じる場合もある。この際のエントロピー変化は，伝熱（潜熱）量をLとして$\Delta S = L/T$と表される。この場合も含め，多くの教科書・解説等で用いられている表式 $\Delta S = \Sigma(q/T) = \int \mathrm{d}q/T$（クラウジウス積分と呼ばれることもある）について，具体的な物理的操作を右図のように表すことができる。図中で温度変化を伴う伝熱時の$\Sigma(q_{\mathrm{r}i}/T_i) = \Sigma(C\mathrm{d}T_{i+}/T_i) = \int C\mathrm{d}T/T$については，等温伝熱量が$q_{\mathrm{r}i} = C\mathrm{d}T_{i+}$として直後の断熱昇降温$\mathrm{d}T_{i+}$により表された後に，数学的な無限小の極限操作を行うことで得られた積分表示である。(1)式の前提となるクラウジウスの定理の等式$\Sigma(q/T) = 0$では，温度変化は断熱時に生じ，温度差を前提とする伝熱により昇降温させる操作を想定しておらず，積分$\int \mathrm{d}q/T = \int (C/T)\mathrm{d}T$もこのような物理的操作を必要としない。



温度変化しない伝熱が加熱途中に生じる1次相転移（固体S→液体L→気体G）がある場合のΔSは以下のように表され，第3法則の検証に用いられている。（参考13 参照）

$$S(T) = \int_0^{T_\mathrm{S\text{-}L}} \frac{C_\mathrm{S}}{T}dT + \frac{L_\mathrm{S\text{-}L}}{T_\mathrm{S\text{-}L}} + \int_{T_\mathrm{S\text{-}L}}^{T_\mathrm{L\text{-}G}} \frac{C_\mathrm{L}}{T}dT + \frac{L_\mathrm{L\text{-}G}}{T_\mathrm{L\text{-}G}} + \int_{T_\mathrm{L\text{-}G}}^{T} \frac{C_\mathrm{G}}{T}dT$$

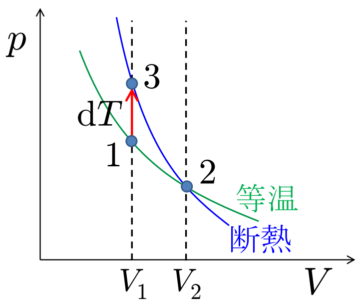
ただし，Lは相転移の潜熱

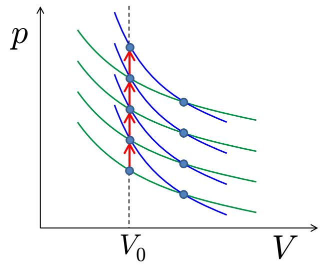
可逆な温度変化時に$\Delta S = \int C\mathrm{d}T/T$と表されるのであれば，温度差のある伝熱による昇・降温も，温度差が無限小であれば可逆に行えることが，下記Dのように示される。

補） 等温膨張と断熱圧縮の可逆な無限小変化を無限回重ねた極限の過程として，等積昇温過程を行ったとき，$T(S)$図上の変化と同時に$p(V)$図上の変化も右図のように生じている。

そこで，等温膨張1→2　$\mathrm{d}U_1 = q_1 - w_1$　　断熱圧縮2→3　$\mathrm{d}U_2 = w_2$

ただし，$\mathrm{d}U = \begin{cases} \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2 = q_1 - w_1 + w_2 \\ (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}T \end{cases}$　の関係がある。





例えば，理想気体を仮定すると，

等温過程では，$\Delta U_1 = q_1 - w_1 = 0$　　$q_1 = w_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} \mathrm{d}V = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

一方で断熱条件 $\int_{T_1}^{T_1+\Delta T} \frac{C_V(T)}{T} \mathrm{d}T = -nR \ln \frac{V_1}{V_2}$ について，

$x \ll 1$で，$\frac{C_V(T+x)}{T+x} \cong \frac{C_V}{T} + \frac{\mathrm{d}C_V}{\mathrm{d}T}\frac{x}{T} - C_V \frac{x}{T^2} = \frac{1}{T}(C_V + \frac{\mathrm{d}C_V}{\mathrm{d}T}x) - C_V \frac{x}{T^2}$

$\therefore \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T \cong \frac{1}{T_1}\int_{T_1}^{T_1+\Delta T} C_V \mathrm{d}T - C_V \frac{1}{2}(\frac{\Delta T}{T_1})^2$

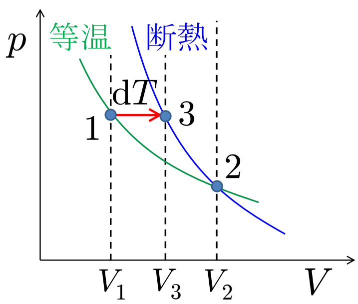
$\Delta U = \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} C_V \mathrm{d}T \cong -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + C_V \frac{(\Delta T)^2}{2T_1} = q_1 + C_V \frac{(\Delta T)^2}{2T_1}$

理想気体の無限小変化であり，$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ なので，

$q_1 = C_V \mathrm{d}T - C_V \frac{(\mathrm{d}T)^2}{2T_1} = C_V \mathrm{d}T\,(1 - \frac{\mathrm{d}T}{2T_1})$

となり，無限小変化（$\mathrm{d}T/T_1 \ll 1$）であれば，$q_1 \to C_V\mathrm{d}T$が確認できる。

等圧昇温過程でも，無限小変化であれば$q_1 \to C_p\mathrm{d}T$となる。

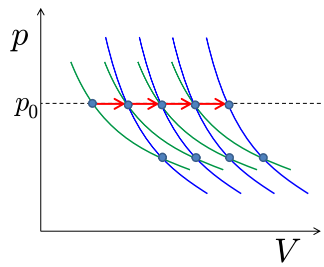


等温過程で，$q_1 = w_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} \mathrm{d}V = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

断熱条件 $\int_{T_1}^{T_1+\Delta T} \frac{C_V(T)}{T} \mathrm{d}T = -nR \ln \frac{V_3}{V_2}$ から，

$\Delta U = \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} C_V \mathrm{d}T \cong -nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_2} + C_V \frac{(\Delta T)^2}{2T_1}$

$\ln \frac{V_3}{V_2} = \ln \frac{V_3}{V_1} - \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_1 + \Delta T}{T_1} - \frac{q_1}{nRT_1} \cong \frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2}(\frac{\Delta T}{T_1})^2 - \frac{q_1}{nRT_1}$



$\Delta U \cong -nR\Delta T + nR\frac{(\Delta T)^2}{2T_1} + q_1 + C_V \frac{(\Delta T)^2}{2T_1}$

理想気体の無限小変化であり，$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ なので，

$q_1 \cong (C_V + nR)\mathrm{d}T - (C_V + nR)\frac{(\mathrm{d}T)^2}{2T_1} = C_p \mathrm{d}T\,(1 - \frac{\mathrm{d}T}{2T_1})$

D. 温度差ゼロの極限で伝熱させることで温度変化する過程の可逆性について

（参考文献）J.S. Thomsen and H.C. Bers: *Am. J. Phys.* 64 (1996) 580.

熱容量Cの物体の温度を加熱によってT_LからT_Hまで昇温する操作を以下のように行う。

N 個($N \gg 1$)の熱源を用いる。$T_\mathrm{H} - T_\mathrm{L} = N\delta \quad (\delta \ll T_\mathrm{H} - T_\mathrm{L})$

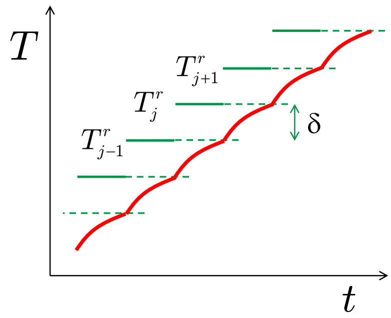
j 番目の熱源の温度 T_j^r を以下のようにする。

$$T_j^r = T_\mathrm{L} + (j+1)\delta \ , \ \delta = T_{j+1}^r - T_j^r$$

この熱源で物体の温度を

$T_{j-1} = T_\mathrm{L} + (j-1)\delta$ から $T_j = T_\mathrm{L} + j\delta$ へと昇温する。

$\therefore$ 右図のように，$T_j = T_{j-1}^r$ の関係がある。



j 番目の熱源において熱源の失うエントロピーは $\Delta S_j^r = -\dfrac{q_j}{T_j^r} = -\dfrac{C_j \Delta T}{T_j^r} = -\dfrac{C_j \delta}{T_j^r}$

このような過程を順次続けることで T_L から T_H まで昇温する。

全過程における物体のエントロピー変化の総量は，状態量の変化なので，

可逆な昇温を行う経路に沿った変化量として求める必要がある。

そこで上記Cより，$\Delta S = \displaystyle\int_{T_\mathrm{L}}^{T_\mathrm{H}} \frac{C\mathrm{d}T}{T} < \sum \frac{C_j \delta}{T_{j-1}}$

物体と熱源とを合わせた全体のエントロピー変化の総量は

$$\Delta S_\mathrm{total} = \Delta S + \sum \Delta S_j^r < \sum\left(\frac{C_j\delta}{T_{j-1}} - \frac{C_j\delta}{T_j^r}\right) = \delta \sum C_j\left(\frac{1}{T_{j-1}} - \frac{1}{T_{j+1}}\right) = \delta \sum C_j \frac{2\delta}{T_{j-1}T_{j+1}} < \frac{2\delta}{T_\mathrm{L}^2}\sum C_j \delta$$

そこで有限の総伝熱量 $Q = \sum q_j = \sum C_j \delta$ に対して，

任意のε について $(2Q/T_\mathrm{L}^2)\delta < \varepsilon$ となるδ（即ちN）を選ぶことで，$\Delta S_\mathrm{total} < \varepsilon$ とできる。

なお，熱伝達係数をKとするとき，j 番目の熱源において熱源(T_j^r)により物体の温度をT_{j-1}からT_jへと昇温するのに要する時間Δt_jは以下となる。

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{C_j}\frac{q}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{C_j}K_j(T_j^r - T) \text{ より，} \Delta t_j = \int \mathrm{d}t = -\frac{C_j}{K_j}\int_{T_{j-1}}^{T_j}\frac{\mathrm{d}T}{(T - T_j^r)} = -\frac{C_j}{K_j}\ln\frac{T_j - T_j^r}{T_{j-1} - T_j^r} = \frac{C_j}{K_j}\ln 2$$

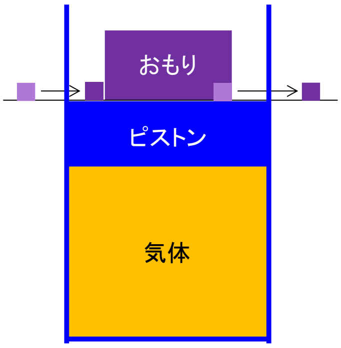
そこで全経過時間は，$\tau = \sum \Delta t_j = \dfrac{\ln 2}{\delta}\sum\dfrac{C_j\delta}{K_j} = \dfrac{\ln 2}{\delta}\sum\dfrac{q_j}{K_j} > \dfrac{\ln 2}{\delta}\dfrac{Q}{K_\mathrm{max}} \to \infty$

このように，温度差下の加熱・冷却による昇・降温も，無限小温度差による変化を無限回重ねる極限の仮想的な操作として可逆過程にできる。

熱源からの熱の出入りによる温度変化が連続的に続く可逆な操作としては，通常，このような過程が想定されている。

E. 連続的な熱源(熱浴), 仕事源(仕事浴)

連続的に温度変化できる熱源として, 上記Dのような無限個の等温熱源を想定しておけば, 連続的な温度変化が生じる場合でも, 熱の出入りを可逆に行うことができる。同様に, 膨張・圧縮時に連続的な圧力変化が生じる場合にも, 仕事を可逆に行うためには, 連続的に圧力変化できる仕組みが必要とされる。「(参考7)カルノーサイクルの行う仕事」で用いられた右図のような装置, 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る装置(あるいは錘として液体を用いた同様な装置)が, これに相当する。このとき, 作業物質である気体の行う仕事は, 移動した錘も含めた全位置エネルギーの変化として蓄えられている。すなわち, この装置と作業物質との間で仕事によるエネルギー交換がなされており, 熱源－作業物質間の熱エネルギー交換と同様な操作となる。そこで, 熱源(熱浴)と同様に, このような装置を仕事源(仕事浴)と呼ぶこともある。



F. 連続的な熱源, 仕事源を用いた準静的過程

仕事・昇降圧と伝熱・昇降温は一つの操作の中で同時に起こる変化(熱の仕事等量:仕事⇔熱, 例:等温膨張における伝熱)であり, また一方で, 変化を起こすためには何らかの平衡を破る操作が外部から必要となる。熱平衡や力学平衡を保ちながらの準静的変化であるとした, 温度差なしの等温伝熱や断熱下の昇降温, あるいは圧力差なしの等圧仕事や等積下の昇降圧は, 連続的な仕事源, 熱源を用いることにより, 仮想的な極限操作ではあるが, 以下のように具体的な可逆操作として構成することができる。

まず, 最初に考察した可逆過程である, 温度差なしの等温伝熱や断熱下の昇降温では, 以下の1と2のように, 連続的な仕事源との圧力差が平衡を破る操作となる(参考7 参照)。仮想的に無限小の圧力差で無限にゆっくりと仕事がなされれば, エントロピー増加を無限小に押さえたまま有限量の仕事による膨張・圧縮を行うことが可能となり, 全体として可逆となることは前記Bで確認されている。

1. 等温膨張: 連続的な仕事源からの減圧による自発的な膨張(仕事)と, それに伴う(等温熱源により等温に保たれた)気体への自発的に生じる熱源からのエネルギー移動(加熱)
2. 断熱膨張: 断熱下での, 連続的な仕事源からの減圧による膨張(仕事)

(参考) https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/carnotD2.gif

次に, 圧力差なしの等圧仕事や等積下の昇降圧では, 以下の3と4のように, 連続的な熱源との温度差が平衡を破る操作となる。上と同様に, 仮想的に無限小の温度差で無限にゆっくりと伝熱を起こせれば, エントロピー増加を無限小に押さえたまま有限量の加熱による昇降温を行うことが可能となり, 全体として可逆になることは, 前記Cでの考察に基づき前記Dで確認されている。

3. 等圧加熱: 連続的な熱源からの加熱による昇温と, それに伴う(等圧仕事源により等圧に保たれた)気体の自発的な膨張(仕事)
4. 等積加熱:定積容器内での, 連続的な熱源からの加熱による昇温

(参考) https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/isoBarVol2.gif

なお, 光子気体(参考5E)やファン・デル・ワールス飽和蒸気(参考6F)のカルノーサイクルでは, 等温・等圧下で膨張と圧縮が進むことになるため, 連続的な熱源や仕事源を用いることができない。そこで, 熱平衡と力学平衡を共に保ったまま, 一定の錘を乗せて定荷重にあるピストンの慣性のみで無限にゆっくりと進行する過程を想定することになる。

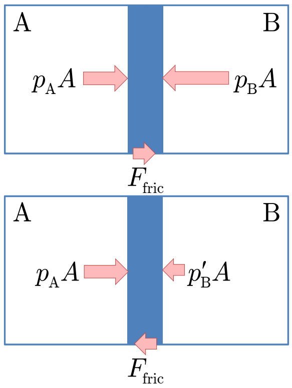
G. 準静的過程と可逆過程

G1. 準静的過程＝可逆過程

準静的変化は仮想的操作であり，絶対零度の状態と同じく，実現することは不可能となるが，可逆となりうる極限の操作として，極限の最低温度状態と同様に，重要な役割・意味をもつ。

本稿では，準静的過程について，単に無限にゆっくりと行われる過程ではなく，「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」として定義した。そこで，力学平衡が保たれたまま無限小の圧力差で行われる仕事，熱平衡が保たれたまま無限小の温度差で生じる熱の出入り，加えて以上では触れなかった粒子数変化に関する化学平衡（相平衡）についても，平衡が保たれたまま無限小の化学ポテンシャル差で生じる粒子の出入り，が前提となる。一方で可逆過程とは，圧力差下の摩擦等による散逸，温度差下の伝熱，あるいは化学ポテンシャル差による自由膨張（後記<u>G4</u> 参照）等の不可逆変化が生じる余地のない過程である。そこでこれまで見てきたように，上記のように定義される準静的過程が極限の操作として可逆となる一方で，可逆過程も平衡状態が保たれた変化であると言える。平衡状態にないとき，少なくとも無限の時間をかければ，平衡へと向かう不可逆変化が自発的に必ず生じる。温度差など，平衡状態からのズレの度合い（非平衡度）が，この不可逆変化の駆動力となるが，熱伝達係数（その逆数に相当する熱抵抗）など，変化速度の係数が有限である限り，駆動力ゼロの極限での可逆変化は無限にゆっくりとしか起き得ない。（電気抵抗・粘性がゼロとなる超伝導・超流動は特別な状態にある。）そこで，純粋に力学的な可逆運動を除外すると，可逆過程は，通常，このように定義された準静的過程そのものとなる。なお，準静的過程については，以下G2のように，定義とその可逆性の解釈に2つの異なる立場がある。

G2. 準静的過程の2つの異なる定義



前記<u>B1</u>で示されたように，静止摩擦があるとき無限にゆっくりと行う過程でも可逆ではなくなる。一方，本文や標準的な教科書のように，部分系間の力学平衡を圧力差なしの状態（$p_A = p_B$）とするとき，静止摩擦のない力の釣り合いが想定されている。（静止摩擦を加えた力の釣り合いを熱力学的な力学平衡とするとき，以下の深刻な問題が生じる。1）部分系間の熱力学的な力学平衡に関して，右図のような平衡条件の幅が生じ，平衡状態が一意的には定まらなくなる。2）静止摩擦があるときの不可逆変化については平衡へと向かう変化であるとは言えなくなる。）圧力差なしを力学平衡とする熱力学の通常の定義に従えば，静止摩擦があるとき無限にゆっくりと行う過程でも熱力学的な意味での力学平衡は保たれていない。実際，無限に時間をかければ，静止摩擦の原因となる障壁が塑性変形により解消されて圧力差のない力学平衡へと緩和していくか，もはや力学的接触を介しない固定された壁と見なせるようになるであろう。

また，前記<u>B2</u>の有限の温度差下の伝熱では，例え無限小の熱伝達係数で無限に時間をかけたとしても，熱平衡は保たれていない。同様に，後記<u>G4</u>で触れる自由膨張や混合・拡散でも，無限にゆっくりと起こしたとしても，化学平衡は保たれていない。

以上3つの例では全系の熱力学的平衡は保たれておらず，また前記<u>B1</u>，<u>B2</u>および後記<u>G4</u>で示されるように，その変化は不可逆となるが，各部分系（例えば伝熱における，高温物体，低温物体）については，微小な変化を無限にゆっくりと起こしさえすれば，各々が個別の平衡状態を辿りながら変化していくとも言える。そこで，個別平衡を保ちながら起こる変化を準静的過程とする立場がある。微小な変化を無限にゆっくりと起こすだけで，個別部分系ごとの一様で変化しない平衡状態が結果

的に保たれるので，「平衡状態を保ちながら」という条件は特に必要ではなくなる。操作を無限にゆっくりと行うという意味で，「準静的」(quasi-static)との字句の意味に基づいた立場と言える。この定義による準静的過程には可逆変化と不可逆変化の両方が含まれる。

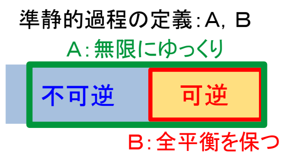
一方歴史的には，最終的に可逆サイクルと結論されることになる最高効率を達成する熱機関の操作として温度差なしの伝熱がカルノーにより想定されたこと[1]，変化に必要な仕事量を一意的に決定できるように圧力差のない可逆過程として準静的断熱過程がカラテオドリにより考察されたこと[2]などが，準静的過程という概念の由来となったとのことである。この本来の意味に則り，共に不可逆変化であり，熱平衡にない「温度差下の伝熱」や，力学平衡にない「圧力差下の仕事」を，たとえ無限にゆっくりと行ったとしても，準静的過程とは見做さないのであれば，化学平衡にない場合も含めた熱力学的な平衡にない全ての不可逆変化は準静的過程に該当することはないとすべきであろう。この立場に立って一般化した準静的過程の条件は「全体の平衡状態を保ちながら行う操作」と表される。この定義による準静的過程は可逆変化のみを意味する。また上記G1のように，この変化は通常無限にゆっくりとしか進まない。なお，quasi-equilibrium process（準平衡過程）との用語もあり，この定義の準静的過程を字句通りに意味し得る。

以上をまとめると，準静的過程には（明示的かどうかは別として）以下の2つの異なる立場からの定義が従来から用いられている[2]。

A）無限にゆっくりと行われる過程　　　　B）全体の平衡が保たれながら行われる過程

（文献）1) 山本義隆「熱学思想の史的展開」, 1987, 第19章, 筑摩書房
2) J. De Heer "Phenomenological Thermodynamics", 1986, Ch. 5, Prentice Hall

上述のようにA，Bの定義は異なる過程を意味し，右図のように，通常，BはAに含まれる。標準的に用いられる表現「平衡状態が保たれながら無限にゆっくりと行われる過程」によって，「不可逆な準静的過程もある」とする立場は個別平衡を保つAの定義，「温度差や圧力差のない過程」を想定するのであればBの定義に，各々基づくことになる。



Aの定義を採用するのであれば，カラテオドリの考察通り，外部操作量は原則一意的ではなくなり，系内外の圧力や温度を個別指定する必要がある。また，Bの定義の準静的過程を指すときには，可逆な“準静的過程”として特定し，熱散逸（摩擦）や物質拡散がないことを付帯条件とする必要がある。ただし，可逆性の判別は第2法則の導入を待つべきなので，Bの定義の準静的過程を敢えてAの定義の下で導入する利点はない。一方で，不可逆性が入り込む余地のないBの立場となるべき「温度差や圧力差のない準静的過程」の可逆性についても，Aと同様の付帯条件を付す教科書・解説等が和洋を問わず古くから現在に至るまで散見する。しかし，摩擦では力学平衡が，物質拡散では化学平衡が保たれていないことは上述の通りであり，付帯条件で指定される現象は固より定義Bの範疇外にある。準静的過程の定義について，両者の立場からの異なる解釈を併記してしまうことで生じうる，このような混乱を避けるため，整理しておく必要があると考えた所以である。なお，熱力学の構成の中でAの立場にたつ広義の“準静的過程”を改めて導入する必要性は生じない。例えばカルノーサイクルの重要な特徴は，伝熱を無限にゆっくりと行うことではなく，温度差なしで行うことであったはずである。

繰り返しになるが，熱力学的平衡が保たれながら行われる過程を準静的過程とするのであれば，その過程は付帯条件なしで可逆となる。熱散逸は温度差や圧力差，物質拡散は化学ポテンシャル差を意味しており，「全体の平衡が保たれること」，「温度差，圧力差，化学ポテンシャル差がないこ

と」,「熱散逸や物質拡散がないこと」は，実質同じ条件となる。そこで，Bの立場で「準静的過程（準平衡過程）」と「可逆過程」を同義とするのであれば，誤解が生じないように「可逆過程」という用語のみを用いるのがよいのであろう。なお，「可逆過程（準静的過程）」や「準静的過程（可逆過程）」とする表記もよく用いられている。

G3. 可逆過程，不可逆過程の定義

可逆・不可逆の判別については，素朴に考えれば，平衡下の準静的変化や，平衡状態への一方向変化のように，（巨視的な変化として）逆行可能か否かが字句通りの基準となるであろう。ただし，他の経路も含めて元に戻せるか否かという基準も（日常経験には直接基づかなくなるが）別途想定しうる。両者の論理的な関係は右図のようになり，該当範囲にズレが生じている。つまり，元に戻せなければ逆行不可能であり，逆行可能であれば元に戻せる。そこで純粋に論理的な関係として，どちらがより広義な表現となるのかは（可逆性，不可逆性からの）視点による。なお前項文献2では，逆行可能性はretraceability，完全に元に戻せるか否かはrecoverabilityと表されている。

元に戻せない	元に戻せる	
第2法則の不可逆過程		可逆過程
逆行不可能		逆行可能

ここで，逆行不可能な一方向変化の不可逆操作については，クラウジウスの原理とトムソンの原理に共通する「・・・他に何の変化も残さない過程は実現できない」との表現により，逆行だけでなく如何なる経路を辿っても元には戻せない操作となることが別途規定されている。すなわち，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法則の前提となる。実際，第2法則のもう一つの表現であるエントロピー増大則（伝熱する全物体を包含する断熱系全体の総エントロピーが減少する変化は起きない）に基づけば，このような操作では，逆行時には断熱系全体の総エントロピーが減少し（順行時に増大し），他の経路を辿って元に戻せば減少しなくなる。これは，状態量変化としてエントロピー変化量が経路に依らないことと矛盾する。つまり，逆行不可能ではあるが他の経路では元に戻せるような巨視的操作の存在は，エントロピー増大則の反例となる。そのような例は未だ嘗て見いだされていない[2]。

換言すると，上記の表現とすることで，第2法則の両原理は状態量であるエントロピーの増大則と等価な原理となる。両原理の表現により，上記2種類の基準による可逆・不可逆の分類結果は一致し，（伝熱する全物体を含む断熱系全体の）状態間変化は経路に依らず可逆か不可逆かに分類される。そこで，順行可能な過程について，上図の通り，逆行できない不可逆変化は如何なる経路でも元に戻せないことに加え，何らかの方法で元に戻せる操作は逆行可能な可逆過程となる。

ただし，ある状態間変化（状態1→2）が可能であることは，状態1→2を結ぶ全ての経路が可能であることまでを保証してはいない。途中で第3の平衡状態を通るとき，総エントロピーが単調に変化せず1→3と3→2で増減する経路は，順方向・逆方向共に実現しない。すなわち，断熱系全体としての状態間変化は，総エントロピーが単調に変化する経路のみ可能となる。例えば温度差伝熱は接触を断つことでいつでも中断できるが，温度の高低や伝熱の向きが逆転した中間状態は生じない。前記B，Dにおける無限小変化時のエントロピー変化の見積もりも，そのような経路を想定している。断熱系における可逆過程では総エントロピーは変化せず，（伝熱しない単純系であれば作業物体の）断熱線（面）上を辿る変化となる。一方，断熱系の不可逆変化では，総エントロピーが増大する向きの変化のみ可能となり，断熱線（面）の片側の領域のみを辿る変化となる。

なお，エントロピー増大則では，状態間変化の速さについての条件はないが，断熱系として関与する全体の総エントロピー変化がゼロとなる過程は，上述のように，熱力学的平衡へと向かう駆動力

ゼロの極限における操作となり，通常無限にゆっくりと進むことになる。

理想気体のように系の状態が2自由度で決まるとき，$q = T\mathrm{d}S$で定義される状態量Sの存在は第2法則に依らず示される（参考10，参考11 参照）。不可逆過程に関与する状態量Sの存在を自由度の数に依らず保証するためには，上記の表現とする必要がある。

G4．不可逆変化の指標と変化の向きを表すエネルギー移動様式について

本文中で示されたように，全ての不可逆変化はエントロピーで指標付けられていることから，変化の方向性に関与するエネルギー移動の様式も伝熱のみとなる。以下では，熱平衡が崩れた際の温度差下の伝熱に加え，力学平衡が崩れた際の圧力差下の仕事，化学平衡が崩れた際の化学ポテンシャル差下の粒子移動など，一見すると，伝熱以外の方向性（不可逆性）を示すと思われる変化についても検討しておく（熱平衡と力学平衡についてはAの繰り返し部分もある）。方向性が生じているように見える伝熱以外の変化に対応する示量変数（体積，粒子数）については，保存則などの別条件により変化前後の関係が規定されており，エントロピーについてのみ（分子の出入りを包含した）断熱系としての増大則が確認される。

1）熱平衡が崩れた温度差$T_\mathrm{H} > T_\mathrm{L}$の下で伝熱がおこるとき，全系が周りから孤立していれば，エネルギー保存則により移動するエネルギー$q = T\mathrm{d}S$は共通となり，$\mathrm{d}S_\mathrm{L} + \mathrm{d}S_\mathrm{H} = q/T_\mathrm{L} - q/T_\mathrm{H} > 0$から，全系のエントロピー増大則が確認できる。

2）力学平衡について，周りから孤立し固定された容器内で可動壁で区切られた2つの気体間で，平衡が崩れて圧力差$p_\mathrm{H} > p_\mathrm{L}$が生じたとき，必ず，高圧側が膨張し，低圧側が圧縮され，力学的仕事による不可逆な体積変化が生じている。ただし，膨張・圧縮量は等しく$\mathrm{d}V_\mathrm{H} = -\mathrm{d}V_\mathrm{L} (> 0)$である。このとき移動するエネルギー$w = -p\mathrm{d}V$は共通とはならず，力学的仕事のみを考えたときにはエネルギーのロス（$\Delta w = (p_\mathrm{H} - p_\mathrm{L})\mathrm{d}V_\mathrm{H} > 0$）が生じることになる。このロス分に相当する容器内部での摩擦による熱の発生$q = \Delta w$があり，温度上昇$\mathrm{d}T = q/C$に伴うエントロピー増大 $\mathrm{d}S = q/T = C\mathrm{d}T/T = (p_\mathrm{H} - p_\mathrm{L})\mathrm{d}V_\mathrm{H}/T > 0$ が生じる。

なお，全体は周りから断熱されているので，摩擦による仕事は摩擦熱として気体に戻っており，摩擦がなかったときと同じ結果（$\mathrm{d}S = 0$）になりそうにも思えるが，そうではない。膨張時に外部に行う仕事は（摩擦あり）＜（摩擦なし），圧縮時に外部が行う仕事は（摩擦なし）＜（摩擦あり）なので，この差分のエネルギーを気体が摩擦熱によって得ている。以下の補）の摩擦下での理想気体の断熱不可逆膨張の例のように$\mathrm{d}S = q/T$のエントロピー増大が確かにもたらされている。

補）錘を載せられたピストンと摩擦のあるシリンダ内の理想気体の膨張について

摩擦力をF_η，錘の重さを$mg = p_\mathrm{e}A$（ただし$p > p_\mathrm{e}$）とする。気体が行う仕事は，錘の位置エネルギー変化$mg\mathrm{d}h$と摩擦に要する仕事$F_\eta\mathrm{d}h$の和に相当するので，$p\mathrm{d}V = mg\mathrm{d}h + F_\eta\mathrm{d}h = p_\mathrm{e}\mathrm{d}V + p_\eta\mathrm{d}V$の関係がある。一方，理想気体については$\mathrm{d}U = q + w$，$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$，$q = F_\eta\mathrm{d}h$，$w = -p\mathrm{d}V$の関係があるので，まとめると，$C_V\mathrm{d}T = F_\eta\mathrm{d}h - p\mathrm{d}V = F_\eta\mathrm{d}h - mg\mathrm{d}h - F_\eta\mathrm{d}h = -p_\mathrm{e}\mathrm{d}V$となる。

すなわち以下のように，$\mathrm{d}S = q/T > 0$のエントロピー増大が生じている。

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = -\frac{p_\mathrm{e}}{T}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = -\frac{p - p_\eta}{T}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = \frac{p_\eta}{T}\mathrm{d}V = \frac{F_\eta\mathrm{d}h}{T} = \frac{q}{T} > 0$$

(p, V, T)で特定され，$pV = nRT$を満たす状態にある理想気体が，断熱下で体積膨張$\mathrm{d}V, \mathrm{d}h > 0$する際に，摩擦による発熱のため，本来の温度低下$\mathrm{d}T_0 = -p\mathrm{d}V/C_V < 0$よりも小さな温度低下量$\mathrm{d}T = -p_\mathrm{e}\mathrm{d}V/C_V < \mathrm{d}T_0$となること，あるいは，気体の押す力＝錘の重さ＋摩擦力，の釣合いのため，持ち上げる錘の量が少なく

済み，Uの減少分（∴温度低下量）が小さく済むことが，$\mathrm{d}S > 0$となる理由である。
圧縮時（$\mathrm{d}V, \mathrm{d}h < 0$）にも同様に，摩擦熱が発生することでエントロピーは増大する。

$$\mathrm{d}S = -\frac{p+p_\eta}{T}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = -\frac{p_\eta}{T}\mathrm{d}V = -\frac{F_\eta \mathrm{d}h}{T} = \frac{q}{T} > 0$$

3）粒子移動が可能な接触状態にある2つの部分系間の化学平衡についても同様で，化学ポテンシャルμの差$\mu_\mathrm{H} > \mu_\mathrm{L}$が生じているとき，必ず，$\mu$が高い側の粒子数が減少し，低い側が増加し，化学的仕事$\mu \mathrm{d}N$による不可逆な粒子数変化が生じている。一方で，粒子数保存則から粒子数の増加量・減少量は等しく$\mathrm{d}N_\mathrm{L} = -\mathrm{d}N_\mathrm{H} (> 0)$である。そこで，このとき移動する$\mu \mathrm{d}N$は共通とはならない。この$\mu \mathrm{d}N$の差には粒子数増減に伴うエントロピー変化分が含まれる。

例えば，温度が等しく圧力が異なる（$p_\mathrm{H} > p_\mathrm{L}$）ことで$\mu_\mathrm{H} > \mu_\mathrm{L}$の状態にある理想気体が入った2つの固定容器間の粒子移動時には，温度は変化しないので全体としては$\mathrm{d}U = 0$である。また，各固定容器における変化は等温等積下の気体分子数の変化となる。そこで本文第9章で示されたように以下の関係がある。

$$\mathrm{d}F_\mathrm{H,L} = \mu_\mathrm{H,L}\mathrm{d}N_\mathrm{H,L} = \mathrm{d}U_\mathrm{H,L} - T\mathrm{d}S_\mathrm{H,L}$$

このとき，$\mu_\mathrm{H} > \mu_\mathrm{L}$，$\mathrm{d}N_\mathrm{L} = -\mathrm{d}N_\mathrm{H} > 0$，$\mathrm{d}U = \mathrm{d}U_\mathrm{L} + \mathrm{d}U_\mathrm{H} = 0$および$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_\mathrm{L} + \mathrm{d}S_\mathrm{H}$となる系における粒子移動時の変化として，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + (\mu_\mathrm{L} - \mu_\mathrm{H})\mathrm{d}N_\mathrm{L} = 0$から，$\mathrm{d}S = (\mu_\mathrm{H} - \mu_\mathrm{L})\mathrm{d}N_\mathrm{L}/T > 0$のエントロピー増大が確認できる。

断熱下の不可逆変化の代表的な例である気体の断熱自由膨張についても，気体容器と真空容器とを粒子移動が可能な接触状態にしたときの容器間の気体分子の移動として捉えることができる。つまり，2つの部分系間の化学平衡が崩れた，化学ポテンシャル差（圧力差）下の不可逆変化の一例と解釈される現象となる。一方で，化学平衡が保たれたままの変化であるべき準静的過程では，化学ポテンシャル差なしで生じる粒子の出入りが前提となり，全体のエントロピー増大をもたらす自由膨張（や混合・拡散）が生じる余地はない。

補）理想気体での断熱自由膨張についての具体的な確認
理想気体では，本文第11章から$\mu(T,p) = \mu(T,p_0) - k_\mathrm{B}T\ln(p/p_0)$なので，$\mu_\mathrm{H} - \mu_\mathrm{L} = -k_\mathrm{B}T\ln x > 0$となる。ただし，$x = p_\mathrm{L}/p_\mathrm{H} = N_\mathrm{L}/N_\mathrm{H} < 1$。
また，本文第5章参考から$S(T,V) = Ns_0(T) - Nk_\mathrm{B}\ln(V/N)$と表される。そこで，等温等積に保たれた両容器における$\mp\Delta N$の粒子数増減に伴うエントロピー変化$\Delta S_\mathrm{H,L}$は以下となる。

$$\Delta S_\mathrm{H,L} = (N_\mathrm{H,L} \mp \Delta N)k_\mathrm{B}\ln\frac{V}{N_\mathrm{H,L} \mp \Delta N} - N_\mathrm{H,L}k_\mathrm{B}\ln\frac{V}{N_\mathrm{H,L}}$$

このときの全系のエントロピーの変化$\Delta S = \Delta S_\mathrm{L} + \Delta S_\mathrm{H}$は以下となる。

$$\Delta S = -k_\mathrm{B}\ln N_\mathrm{H}{}^{-N_\mathrm{H}}(N_\mathrm{H} - \Delta N)^{N_\mathrm{H}-\Delta N} N_\mathrm{L}{}^{-N_\mathrm{L}}(N_\mathrm{L} + \Delta N)^{N_\mathrm{L}+\Delta N}$$

そこで，微小変化時（$\Delta N/N_\mathrm{H,L} \ll 1$）の$\mathrm{d}S$と，各容器の粒子数が$N_\mathrm{E} = (1+x)N_\mathrm{H}/2$に至る化学平衡時の$\Delta S$はそれぞれ以下となる。

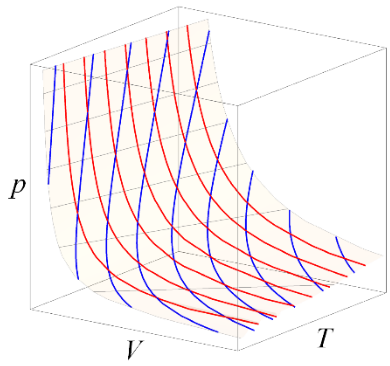
$$\mathrm{d}S = -\mathrm{d}Nk_\mathrm{B}\ln x = \frac{\mu_\mathrm{H} - \mu_\mathrm{L}}{T}\mathrm{d}N > 0 \qquad \Delta S = N_\mathrm{H}k_\mathrm{B}\ln x^x\left(\frac{2}{1+x}\right)^{(1+x)} > 0$$

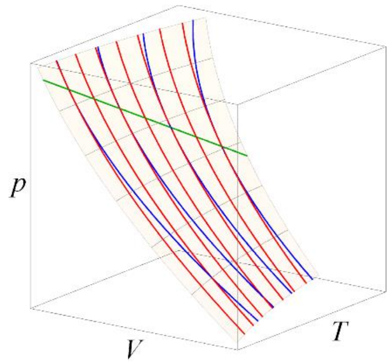
理想気体の断熱自由膨張について，気体容器（$N_\mathrm{H} = N$）と真空容器（$N_\mathrm{L} = 0$）間の気体分子の移動として捉えたとき，右上式ΔSの$x \to 0$への極限をとることで$\Delta S = Nk_\mathrm{B}\ln 2$となり，当然ではあるが，自由膨張として本文中で求めた結果と一致する。

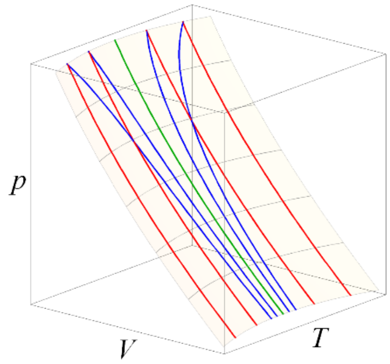
H. 可逆過程のみで到達することができる状態について

上記Cのように，加熱・冷却による可逆な昇降温も等温過程＋断熱過程として実現できるので，可逆過程とは，基本的に断熱変化と等温変化の組み合わせを指すことになる。通常，例えば右上図の理想気体の$p(V,T)$図のように，等温曲線（赤）と断熱曲線（青）は互いに交差し合うので，可逆な等温，断熱過程の組み合わせのみで，これら全ての状態に至ることができる。

大気圧下で4℃近くの水のように，体膨張率がゼロとなるとき，可逆断熱膨張は等温変化となり，この状態点で両曲線は互いに接する（右中図の緑線上，本文第8章補参照）。一方，右下図の緑線のように，体膨張率ゼロとなる状態が等温線上で無限に続くとき，等温線（赤）と断熱線（青）が一致するこの曲線（緑）により，有限温度の状態が可逆過程では互いに辿り着けない2つの領域に分割されることになる。ただし，この曲線内で断熱膨張によりなされる仕事に必要なエネルギーは，等温状態のまま内部エネルギーから供給され続ける。そこで温度が熱運動のエネルギーの指標であるならば，このような曲線が無限に続くことは通常起こり得ないであろう。（水の体膨張率がゼロとなる温度は右中図の緑線のように圧力に依存して変化する。）このような曲線が有限長であれば，やはり可逆な等温，断熱過程の組み合わせで全ての状態に至ることができる。なお，熱力学第3法則から，絶対零度では体膨張率は常にゼロとなり，両曲線（曲面）が完全に一致し，有限温度の状態からの両過程の組み合わせでは到達不可能な状態となることが再確認される。







右中図の参考文献：J.S. Thomsen, T.J. Hartka, *Amer. J. Phys.* **30** (1962) 26