9. 熱力学第 2 法則と状態関数

– 自発過程と最大仕事 –

詳説 物理化学Monographシリーズ

熱力学第2法則と状態関数

– 自発過程と最大仕事 –

§0 はじめに

熱力学では，その第2法則の主役を演じる大スター「エントロピー(S)[1]」がしばしば初学者の前に立ちはだかる。第2法則は「断熱系[2]で自発過程[3](不可逆過程)が進行するとき，必ずエントロピーが増大する」という，いわゆる「エントロピー増大の法則」として表現されることが多いが，多くの成書でこの表現が強調されすぎている感がある[4]。確かに，エントロピーは第2法則の主役であるが，第2法則の重要な役割は自発過程[5]の記述であり，自発過程がどの方向にどこまで進行するかを，エントロピーだけでなく，他の熱力学関数(内部エネルギー(U)，エンタルピー(H)，Helmholtz エネルギー(A)[6]，Gibbs エネルギー(G)[7])と結びつけて理解しなければ熱力学の理解が不十分になる。

また，内部エネルギーやエンタルピーまではなんとかフォローできても，「T, V 一定の系を考察するために適した熱力学関数として Helmholtz エネルギー $A = U - TS$ が考案された。A は，定温条件で系が行うことができる最大仕事を表す」とか，「T, p 一定の系を考察するために適した熱力学関数として Gibbs エネルギー $G = H - TS$ が考案された。G は，定温，定圧条件で系が行うことができる体積仕事以外の最大仕事を表す」と続くあたりから，先人の着想に追随できないまま，ただ敬服するのみ[8]という状況になるケース[1]が多いのではなかろう

---

[1] エントロピーという言葉は，1865年に Clausius により命名された。ギリシャ語の en(中へ)と trope(変化，変換)の合成語であり，「変化の方向付け」の意味をもっている。「en」はエネルギーを表す energia であるという説もある。

[2] 断熱系とは熱は出入りしないが仕事の出入りは許されている系である。エントロピー増大を表現する際，断熱系ではなく「孤立系」を対象に表すことがあるが，孤立系は熱も仕事も出入りしない系であり，孤立系で自発過程が進行するときエントロピーは必ず増大する。

[3] 自発変化ともいう。

[4] Clausius の「宇宙のエネルギーは一定であるが，宇宙のエントロピーは極大に向けて増大する」という言葉があまりにも壮大で哲学的な表現であるために，どんな系でもエントロピーは減少しないという誤解が生じやすい。

[5] 自発過程とは，たとえば，氷が室温で融解して水になる，NaCl の結晶を水に入れると溶ける，アルコールが蒸発して気体になるなど，自然に進行し，逆向きの変化が自発的に起こらない過程をいう。逆向きの過程が起こらないので，すべての自発過程は不可逆過程である。

[6] エンタルピーの語源はギリシャ語で，「暖まる」という意味であり，エンタルピーが H で書かれるのは Heat content という名称に由来している。Helmholtz エネルギーは Free energy の頭文字 F で書かれることも多いが，free energy は Helmholtz エネルギーだけではないので，Nernst が使い始めた A で書かれることが多い。なお，A はドイツ語で「仕事」を表す「Arbeit」にもとづいている。

[7] Gibbs エネルギーは，古くは「Gibbs(の)自由エネルギー」と呼ばれていたが，IUPAC が1988年の会議で「自由」を付けず「Gibbs エネルギー」と呼ぶことに決定したので，「自由エネルギー」という用語は使用しない方がよい。なお，自由エネルギーは「自由に使えるエネルギー」に由来しており，内部エネルギーUのうち自由に使えないエネルギーが TS であるから， $A(F) = U - TS$ を「自由エネルギー」と呼んだ。体積仕事(pV)もできる場合は， $U + pV - TS = H - TS$ がエンタルピーHのうち自由に使えるエネルギーであるから，古くは，$G = H - TS$ を「自由エンタルピー」と呼んだ。

[8] Helmholtz や Gibbs が，特定の条件での最大仕事を $U - TS$ や $H - TS$ という関数で表すことができる，ということを一体どのように着想したのか(初学者には)見当がつかないかもしれない。そこで，つい，「Helmholtz や Gibbs のように偉い人なら，こういう関数をパパッと思い付けるものなのだろう」と思いがちである(が，そう

か。この最大仕事の問題も第2法則との関連で理解すべきであるが，そのつながりが頭に浸透するように書かれた成書が案外少ないように思える。

熱力学におけるもう1つの重要ポイントは，理想気体の取り扱いである。定容熱容量(C_V)と定圧熱容量(C_p)の差$C_p - C_V$の計算は[2]，ほとんどのテキストに書かれている定番解説である。その際，理想気体に対して「Joule の法則」

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

が成り立つことを利用して，有名な Mayer の関係式($C_p - C_V = nR$)が導出される[3]。その後，Joule の法則は，あたかも理想気体の定義であるかのように随所で活躍するのだが，このことが，理想気体の特殊性を理解しないまま，実在気体でもすべて理想気体として扱える，という勘違いをもたらす原因になっているように思える[4]。この状況を改善するには，Mayer の関係式はあとまわしにして，気体，液体，固体を問わず(当然，非理想気体に対しても成立する)「熱力学的状態方程式」にもとづいて Joule の法則を証明し，理想気体がどういう意味で「理想」なのかを理解するのがよい。

いわゆる“マクロな”熱力学は，ミクロな熱力学(統計熱力学)に比べて哲学的な表現が多く，アレルギー症状を起こしやすいといわれるが，本書は，そのマクロな熱力学の習得過程において投与されるべき有効な“抗アレルギー剤”となることを目指して書かれた monograph である。

§1 自発過程の方向と平衡条件

熱力学の第1法則(エネルギー保存則)は，内部エネルギー変化($\mathrm{d}U$)，系に加えられた熱量($\mathrm{d}q$)および系になされた仕事($\mathrm{d}w$)により[5]

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \tag{1}$$

と表される[6]。仕事が体積変化によるもの(体積仕事と呼ぶ)だけである場合，

$$\mathrm{d}w = -p_{外}\mathrm{d}V \equiv -p\mathrm{d}V \tag{2}$$

となり(p は系自身の圧力($p_{系}$)でなく，常に外圧($p_{外}$)であることに注意[7])，第2法則からの

思っていはいけない)。先人の真の着想プロセスは今となってはわからないが，順序立てて考えてみれば，意外に必然的な一面が見えてくるものであり，それが学問体系の理解への最短ルートである。

[1] これは，筆者の学生時代の経験です。

[2] 1 mol あたりの熱容量であるモル熱容量には添字 m を付けて，モル定容熱容量を $C_{V,\mathrm{m}}$，モル定圧熱容量を $C_{p,\mathrm{m}}$ と書く。

[3] $(\partial U/\partial V)_T$ は圧力の次元をもち，「内部圧」と呼ばれる(が，この呼び名だけでは物理的な意味がよくわからない)。

[4] 筆者も学生時代にこの“理想気体病”に感染した。

[5] 熱量，仕事は，系に流入する(なされる)方向を正にとる。

[6] エネルギーは熱と仕事の形で移動する。

[7] 可逆過程のときのみ，系自身の圧力が外圧と等しく，$p \equiv p_{外} = p_{系}$ となる。たとえば，「定圧条件」は，系自身の圧が一定という意味ではなく，外圧が一定であることを意味する(外圧と系自身の圧が等しいのは可逆過程のときのみ)。定温条件でも断熱条件でも，不可逆膨張(または圧縮)している最中の系(気体)の圧力を $p_{外}$ と関係付けて表すことは(たとえ理想気体であっても)困難である。

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S \qquad (\text{可逆過程}) \tag{3}$$

を用いると，

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{4}$$

と書くことができる。これで，第1法則と第2法則を合わせた式ができあがったように見えるが[1]，式(3)に記されているように，式(4)は可逆過程についての式であり，不可逆過程は含まれていない。不可逆過程も考慮に入れた式を作るためには，式(3)の不可逆版である

$$\mathrm{d}q < T\mathrm{d}S \qquad (\text{不可逆過程}) \tag{5}$$

を適用しなければならない。このとき，温度 T は，外界(熱浴[2]の温度($T_{外}$)であることに注意する必要がある[3]。式(3), (5)より，

$$\frac{\mathrm{d}q}{T} \le \mathrm{d}S \begin{cases} \text{等号 : 可逆過程} \\ \text{不等号 : 不可逆過程} \end{cases} \tag{6}$$

となり(式(6)は「Clausius の不等式」と呼ばれる)，これを式(1)に適用して，

$$\mathrm{d}U \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{7}$$

を得る。式(7)は第1法則と第2法則を合わせると同時に，可逆・不可逆過程の両過程を考慮した式であり，以下の議論での基本式である。

まず，式(7)に対して，V, S 一定(定容，定エントロピー)条件を課すと，

$$\mathrm{d}U \le 0 \qquad (V,\ S\ \text{一定}) \tag{8}$$

が得られる。これは，V, S 一定条件での可逆過程において U は変化せず，不可逆過程で U が(極小になるまで)減少することを意味している。したがって，「V, S 一定条件における，系の自発過程は，U が減少する方向に進行し，$\mathrm{d}U = 0$ (U が極小)でその変化が止まり，可逆な状態(平衡状態)になる」と表現できる。つまり，V, S 一定条件では，(内部)エネルギーが力学系の運動をつかさどるポテンシャルエネルギーに似た性格をもっている。しかし，現実の系(化学反応など)を扱うとき，定エントロピー条件[4]で系を観測するということは滅多に行われない。したがって，式(8)は，V, S 一定という条件での自発過程の方向を与える正しい式ではあるが，それほど有用な式ではない。

次に，エンタルピー($H = U + pV$)をもとにして考えてみよう。エンタルピー変化は，

---

[1] エントロピーが式に含まれていれば第2法則を考慮したことになる，というものではない。第2法則をきちんと取り込むためには，不可逆性を定式化する必要がある。

[2] 熱源あるいは熱溜と呼ばれることもある。

[3] 仕事 $\mathrm{d}w = -p\mathrm{d}V$ の p が系の内圧($p_{系}$)ではなく，外圧($p_{外}$)であることに類似しており，系の温度が定義できるのは，$T \equiv T_{外} = T_{系}$ のときのみである。

[4] この条件は，系の変化を観測する条件としては非現実的なものであるが，可逆過程に対しては($\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S$ であるから)断熱変化と言い換えることができる。

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{9}$$

であるが，式(9)に式(7)を適用すると，

$$\mathrm{d}H \le T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{10}$$

となる。ここで，p, S一定(定圧，定エントロピー)条件を課すと，

$$\mathrm{d}H \le 0 \qquad (p,\ S\text{一定}) \tag{11}$$

が得られる。式(11)は，「p, S一定条件において，系の自発過程が H の減少する方向に進行し，$\mathrm{d}H = 0$ (H が極小)でその変化が止まり，可逆な状態(平衡状態)になる」ことを意味している。つまり，p, S一定条件では，エンタルピー(というエネルギー)が力学系のポテンシャルエネルギーに似た役割を果たす。しかし，式(8)と同様に，定エントロピーという条件は，現実的な観測条件ではないので，自発過程の方向を与える有用な式ではない。

ある操作(過程)による系のエントロピー変化 ΔS は式(6)の等式により計算できるが[1]，式(6)の T が一見，定数に見えるので，定温過程にしか適用できないと考えてしまいがちである。しかし，系が始状態 a から終状態 b に変化したとき，変化の途中で温度 T が変化しても，操作の経路に沿う式(6)の積分

$$\Delta S = S_\mathrm{b} - S_\mathrm{a} = \int_\mathrm{a}^\mathrm{b} \frac{\mathrm{d}q}{T} \tag{12}$$

によりエントロピー変化 ΔS を計算すればよい[2]。定温過程の場合のみ，T を積分の外に出すことができる。

Atkins(文献1)は式(8)について，体積とエントロピーが一定に保たれるとき，系が内部エネルギーの低い方へ落ち込みたがる傾向があると解釈してはならない，と述べている。自発過程が進行するためには系と外界を合わせた全体(＝孤立系)のエントロピーが増大($\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} > 0$)する必要があり(熱力学第2法則)，系のエントロピーが変化しない状況($\mathrm{d}S_{系} = 0$)で自発過程が進行する($\mathrm{d}S_{全} > 0$)ためには，外界のエントロピーが増大($\mathrm{d}S_{外} > 0$)しなければならない。体積一定の外界のエントロピーが増大($\mathrm{d}S_{外} = \mathrm{d}q_{外}/T > 0$)するためには，系から外界に熱が移動($\mathrm{d}q_{外} = -\mathrm{d}U_{系} > 0$)する必要があるから，系の内部エネルギーが減少($\mathrm{d}U_{系} < 0$)するのである。つまり，自発過程の推進力はあくまで外界のエントロピー増大であり，内部エネルギーの減少ではないという意味である[3]。式(11)についても同様であり，圧力とエントロピーが一定に保たれるとき，系がエンタルピーの低い状態になりたがる，という意味ではない。系のエントロピーが一定である状況で自発過程が進行するためには，やはり，外界のエントロピー増大が不可欠である。圧力一定での外界のエントロピー増大($\mathrm{d}S_{外} = \mathrm{d}q_{外}/T > 0$)は，系から外界への熱の移動($\mathrm{d}q_{外} = -\mathrm{d}H_{系} > 0$)により実現されるから，系のエンタルピーが減少($\mathrm{d}H_{系} < 0$)するのである。

---

[1] 操作(過程)による物理量 X の変化 ΔX は $\mathrm{d}X$ を操作の経路に沿って積分すれば得られる。

[2] 厳密には，q が状態関数ではないので，始状態と終状態が与えられても，経路を指定しなければ積分できない(積分の結果が経路に依存する)。このような量 $\mathrm{d}q$ を不完全微分(inexact differential)という。始状態と終状態が与えられるだけで積分値が確定する微分量は完全微分(exact differential)である。仕事 $\mathrm{d}w$ も不完全微分であるが，$\mathrm{d}q$ と $\mathrm{d}w$ の和 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$ は完全微分である。不完全微分であることを明示するために，δq あるいは $đq$ と表記する成書もあるが，本書では特に区別しない。

[3] 詳細は**付録7**を参照。

式(7)に対して別の条件を課してみよう。V, U一定という条件では，式(7)から

$$0 \le \mathrm{d}S \qquad (V,\ U\text{一定}) \tag{13}$$

が得られ，「V, U一定条件において，系の自発過程はSが増大する方向に進行し，$\mathrm{d}S = 0$ (Sが極大)でその変化が止まり，可逆な状態(平衡状態)になる」ことがわかる。また，式(10)に対してp, H一定という条件を課すと，

$$0 \le \mathrm{d}S \qquad (p,\ H\text{一定}) \tag{14}$$

となり，「p, H一定条件では，系の自発過程はSが増大する方向に進行し，$\mathrm{d}S = 0$ (Sが極大)でその変化が止まり，可逆な状態(平衡状態)になる」といえる。

式(8), (11)は，UやH(というエネルギー)が自発過程の方向を決める因子であることを示しているが，式(13), (14)は，エントロピーという物理量もまた，自発過程の方向を決める因子となりうることを意味している。つまり，UあるいはHで表される系のエネルギーが変化しない状況にあっても(したがって，外界のエントロピーが変化しない状況でも)，系の S が増大できる変化であれば，系はその方向に自発的に変化し，その変化は系の S の増大が止まるまで続くことになる[1]。

式(13), (14)について注意すべき点は，エントロピーが極大値をとって系が平衡状態に至るのは，UまたはHが変化しないという条件においてのみ，ということである(式(13), (14)は，理想気体に対しては，それぞれ T, V一定および T, p一定という条件に置き換わり，現実的なものになる[2])。一方，式(8), (11)は，UまたはHが極小値をとって系が平衡に至るのは，エントロピーが変化しない状況においてのみであることを意味している。しかし，化学反応のような現実系(混合系)の変化は，通常，エネルギー(UあるいはH)と同時にエントロピーも変化する状況で観測される(進行する)ので，U または H が極小になる条件も，エントロピーが極大になる条件も満たされないことになり，系がどう自発的に変化し，どこで平衡状態に至るのかを式(8), (11), (13), (14)によって判断することはできない。したがって，現実の観測条件としてごく自然な，定温定容条件(T, V一定)あるいは定温定圧条件(T, p一定)での自発過程の方向を示す式が必要となる[3]。

そこで，いよいよ Helmholtz エネルギー($A = U - TS$)と Gibbs エネルギー($G = H - TS$)の登場である。A の変化は

---

[1] この自発過程の因子としてのエントロピーの存在が，力学と熱力学の違いということもできる。

[2] Joule が行った理想気体の断熱自由膨張(対真空膨張)を思い出すとよい(断熱容器($\mathrm{d}q = 0$)を2部屋に仕切り，一方の部屋に理想気体を入れ，他方の部屋を真空にしておいて仕切りをはずす)。$p = 0$ (一定)であるから $p\mathrm{d}V = 0$ であり，$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V = 0$ より，$\mathrm{d}T = 0$。したがって，$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T = 0$ となるから，p, H一定条件である(Uも一定であるが，Vが一定ではないので V, U一定条件ではない)。このときの自発過程(気体が容器全体に広がること)は，p, H一定条件での $0 < \mathrm{d}S$ に対応しており，明らかに不可逆過程である。気体が容器全体に広がると，$\mathrm{d}S = 0$ となり変化が止まる。断熱自由膨張とともに重要なのは Joule–Thomson 膨張である(付録4)。

[3] あらゆる現実系が平衡に至るのはまぎれもない事実であり，現実系は，エネルギーとエントロピー双方にいわば“折り合い”をつけさせつつ(両者に“妥協”させて)平衡に至っているのであるから，U と S または H と S からなる何らかの関数が平衡を支配していると考えるのはきわめて自然な流れである。

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{15}$$

であるが，式(15)に式(7)を適用すると，

$$\mathrm{d}A \le -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \tag{16}$$

となる[1]。ここで，T, V一定条件を課すと

$$\boxed{\mathrm{d}A \le 0 \quad (T,V \text{ 一定})} \tag{17}$$

が得られる。式(17)は，「T, V 一定条件では，系の自発過程が A の減少する方向に進行し，$\mathrm{d}A = 0$ (A が極小)でその変化が止まり平衡になる」ということを意味している。これにより，現実的な観測条件である T, V一定条件で系がどういう方向にどこまで進むかに関する判定が可能になった。これまでに出てきた V一定条件での自発過程の方向を示す式(8)は，内部エネルギーが減少する方向にしか自発過程が起こらないことを示していた(ただし，V一定と同時に S一定という条件も付いていたことに注意)。これに対し，A による議論では，式(15), (16)から

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \le -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \tag{18}$$

が成立するから，T, V一定条件で

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \le 0 \tag{19}$$

が得られる。したがって，たとえ系のエネルギーが増大する吸熱変化($0 < \mathrm{d}U$)であっても，$0 < \mathrm{d}U < T\mathrm{d}S$ を満足しうる変化であれば自発過程が進行する($\mathrm{d}A < 0$)[2]。逆に，発熱変化($\mathrm{d}U < 0$)であっても，$T\mathrm{d}S < \mathrm{d}U < 0$ である場合は，その変化は自発的には起こらない($0 < \mathrm{d}A$)。なお，式(18)の中辺と右辺から式(7)が得られるから，V 一定条件での自発過程の方向を与える2つの式(式(8)および式(13))が，Helmholtz エネルギーを導入することにより，「T, V一定条件で$\mathrm{d}A \le 0$」というシンプルな条件にまとめられたことになる。

Gibbs エネルギー($G = H - TS$)を用いるとどうなるであろうか。Gの変化は

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{20}$$

であるが，式(20)に式(10)を適用すると，

$$\mathrm{d}G \le V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{21}$$

となる。これに，T, p 一定条件を課すと，

$$\boxed{\mathrm{d}G \le 0 \quad (T, p \text{ 一定})} \tag{22}$$

---

[1] ここでは，仕事として体積仕事のみを考えている。

[2] そして最終的に，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S$ となるところでエネルギーとエントロピーに“折り合い”をつけさせて平衡に至る。

が得られ，「T, p 一定条件では，系の自発過程が G の減少する方向に進行し[1]，$\mathrm{d}G = 0$ (G が極小)でその変化が止まり平衡になる」ことがわかる。式(20), (21)より，

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \le V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{23}$$

であるから，T, p 一定条件では，

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \le 0 \tag{24}$$

が成立する。式(23)の中辺と右辺から式(10)が得られるから，p 一定条件での自発過程の方向を与える2つの式(式(11)および式(14))が，Gibbs エネルギーを導入することにより，「T, p 一定条件で $\mathrm{d}G \le 0$」という1つの条件にまとめられたことになる。

式(24)は，たとえ系のエンタルピーが増大する吸熱変化($0 < \mathrm{d}H$)であっても，$0 < \mathrm{d}H < T\mathrm{d}S$ であれば $\mathrm{d}G < 0$ となり，自発的に変化が起こることを示している。逆に，発熱変化($\mathrm{d}H < 0$)であっても，$T\mathrm{d}S < \mathrm{d}H < 0$ であれば $0 < \mathrm{d}G$ となり，変化は自発的には起こらない。たとえば，NaCl 結晶が水に溶ける過程は吸熱過程であるにもかかわらず(室温で)自然に結晶が溶解するのは，エントロピー増大の有利さ($0 < T\mathrm{d}S$)がエンタルピー増大($0 < \mathrm{d}H$)という不利さより大きく($0 < \mathrm{d}H < T\mathrm{d}S$)，$\mathrm{d}G < 0$ となるからである[2]。また，室温の空気中に液体の酸素や窒素は存在しないが，これは，液体 $\rightarrow$ 気体の変化がエネルギー(エンタルピー)的に不利($0 < \mathrm{d}H$)であっても，分子が自由に運動できる気体の方がエントロピー的に有利($0 < T\mathrm{d}S$)であるため($0 < \mathrm{d}H < T\mathrm{d}S$)，$\mathrm{d}G < 0$ となり，自発的に蒸発して気体になるからである。しかし，冷却して(T 減少) $T\mathrm{d}S$ と $\mathrm{d}H$ の大小関係が逆転して $0 < T\mathrm{d}S < \mathrm{d}H$ となると，$0 < \mathrm{d}G$ により自発的に凝縮して液体になる。一般に，$\mathrm{d}H$ の温度依存性は大きくなく，$\mathrm{d}G$ の大きさは温度の効果が大きい $T\mathrm{d}S$ 項に左右される傾向が強い。A や G は熱力学ポテンシャルとも呼ばれる。その理由は，A を V と T を変数とする一種のポテンシャルエネルギー，G を p と T を変数とするポテンシャルエネルギーと見なせば，自発過程(力)の方向がポテンシャルの負の傾きの方向で与えられること，および関数の極小点が平衡位置に相当することが，通常の力学系のポテンシャルエネルギーと同じ意味をもつからである。

A $\rightarrow$ B という吸熱過程 $0 < \mathrm{d}H$ がエントロピー増大 $0 < T\mathrm{d}S$ によって $\mathrm{d}G < 0$ となり，自発過程として進行する際に，「B が A に比べて $-T\mathrm{d}S < 0$ だけ安定化される」という表現をする場合があるが，エンタルピーと同じ意味で B の A に対するエネルギーが低下するわけではない。同様に，「エンタルピー的には吸熱($0 < \mathrm{d}H$)の過程がエントロピー増大($0 < T\mathrm{d}S$)の効果で発熱過程($\mathrm{d}G < 0$)に変わる」と考えるのも誤りである。Gibbs エネルギーは考えている状態や系の出現のしやすさ(有利さ)の尺度であり，系に出入りする熱にあたるエネルギーとは別のものである[3]。た

---

[1] $\mathrm{d}G$ により自発過程の方向がわかるが，その変化がどの程度の速度で進行するかは $\mathrm{d}G$ とは無関係である。たとえ $\mathrm{d}G$ が大きい負の値であっても，変化の速度が大きいとは限らない。自発過程が停止して平衡に至るまでなるまでの時間になんら規定はなく，無限時間後に系が至る状態が終状態である。変化の速度の議論は平衡論ではなく，不可逆過程の熱力学や反応速度論によらなければならない。

[2] $\mathrm{d}H = +3.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$，$\mathrm{d}S = +43.4\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ であり，298 K では $T\mathrm{d}S = 12.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$，したがって，$\mathrm{d}G = -9.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ となる。(ここでは，各熱力学変数の微分量で表現したが，正確には，$\Delta_{\mathrm{sol}}H^\circ$，$\Delta_{\mathrm{sol}}S^\circ$，$\Delta_{\mathrm{sol}}G^\circ$ で表すのが適切であり，それぞれ，標準溶解エンタルピー，標準溶解エントロピー，標準溶解 Gibbs エネルギーである。添字の sol は対象としている過程が溶解であることを意味している。)

[3] $\mathrm{d}G$ はエネルギーの単位をもつが，その実体は，注目している系のエントロピー変化 $\mathrm{d}S_{\text{系}}$ とそれを取り巻く外

とえ，$\mathrm{d}G<0$であっても，$0<\mathrm{d}H$であるかぎり吸熱過程であるから，その過程が進行するときには系に熱が流入する。

式(8)および式(11)について Atkins が述べている注意を紹介したが，式(19)についても，$\mathrm{d}A=\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S<0$を，内部エネルギーがより低く，エントロピーがより高い状態に近づこうとする，と解釈するのは誤りであると述べている。自発過程の進行に対応する A の低下は，系と外界を合わせた全体のエントロピーの増大に対応しており，内部エネルギーを低下させようとするからではない。式(19)を変形して得られる

$$-\frac{\mathrm{d}A}{T}=-\frac{\mathrm{d}U_{系}}{T}+\mathrm{d}S_{系}>0 \tag{25}$$

の中辺第1項は系から外界への熱の移動にともなう外界のエントロピー変化($\mathrm{d}S_{外}$)であり，中辺第2項は系のエントロピー変化($\mathrm{d}S_{系}$)であるから，中辺の和は全体のエントロピー変化である。つまり，式(19)は定温定容条件で全体のエントロピーが増大する条件(＝自発過程が進行する条件)を$\mathrm{d}A<0$として表したものである。式(24)についても同様であり，系がエンタルピーをより低く，エントロピーをより高くしようとするわけではなく，全体のエントロピーが増大する方向に自発過程が進行するのであり，その条件が$\mathrm{d}G<0$により表されているのである。化学反応が$\mathrm{d}G=\mathrm{d}H-T\mathrm{d}S<0$により自発的に進行するとき，分野によっては，$|\mathrm{d}H|>|T\mathrm{d}S|$の場合を「エンタルピー支配」，$|\mathrm{d}H|<|T\mathrm{d}S|$の場合を「エントロピー支配」と呼ぶことがあるが，Atkins の注意に従えば，自発過程を支配しているのはすべてエントロピーであるから，「エンタルピー支配」の本質は「外界のエントロピー支配」であり，「エントロピー支配」は(厳密には)「系のエントロピー支配」ということになる。

式(17)および式(22)の中の不等号が自発過程の進む方向を示しており，その不等号は，式(6)，すなわち

$$\frac{\mathrm{d}q}{T}\le\mathrm{d}S\quad\begin{cases}\text{等号：可逆変化}\\ \text{不等号：不可逆変化}\end{cases} \tag{26}$$

に由来している。式(26)に断熱系($\mathrm{d}q=0$)という条件を課すと，

$$0\le\mathrm{d}S\qquad(\text{断熱系}) \tag{27}$$

が成り立つ。この式は，熱力学のテキストに，これこそが第2法則であるとして必ず登場するあまりにも有名な式であり，「断熱系[1]において，系の自発過程は S が増加する方向に進行し，$\mathrm{d}S=0$ (S が極大)でその変化が止まり平衡になる」ことを示している。しかし，式(27)は式(26)に断熱という条件を課して，系の自発過程の方向を示したにすぎず，(知名度は別として)式の“格”は，(式(26)にもとづいているという意味で)式(17)，(22)あるいはそれより前に出てき

界のエントロピー変化$\mathrm{d}S_{外}$を合わせた全体のエントロピー$\mathrm{d}S_{全}=\mathrm{d}S_{系}+\mathrm{d}S_{外}$に$-T$をかけたものである。したがって，単位はエネルギーでも，その中身は(全体の)エントロピーに対応している(と考えた方がよい)。詳細は**付録7**を参照。

[1] 断熱系(adiabatic system)の代わりに孤立系(isolated system)という用語を用いて表現する成書も多いが，断熱系は，外界との間で熱が出入りしない($\mathrm{d}q=0$)が仕事は出入りする($\mathrm{d}w\ne0$)のに対して，孤立系は熱も仕事も出入りしない($\mathrm{d}q=0$および$\mathrm{d}w=0$)。仕事が出入りしなければ，$\mathrm{d}w=-p_{外}\mathrm{d}V=0$であるから，定容($\mathrm{d}V=0$)でもある。なお，外界との間で物質は移動しないがエネルギー(熱および仕事)は出入りする系を閉鎖系(closed system)と呼ぶ。外界との間で物質もエネルギーも出入りする系を開放系(open system)と呼ぶ。

た式(8), (11), (13), (14)とほぼ同等である。つまり，すべての根本は式(26)であり(式(26)は式(6)と同じ)，この S の性質が，系の置かれた状況(T, V 一定とか T, p 一定，あるいは断熱)に応じて，式(17)や式(22)あるいは式(27)の形で現れているのであって，式(27)だけで第2法則を理解する必要はない。ただ，系と外界を合わせた全体は1つの孤立系であり，その孤立系でのエントロピー変化については，常に式(27)が成立するという意味で普遍的な表現である。

式(13)と式(14)は式(27)と同じ形をしているが，条件が「断熱」とは異なって見える。式(13)と式(14)それぞれの条件を別の表現で表してみよう。内部エネルギー変化の式

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V \tag{28}$$

に式(13)の条件「V, U 一定」を適用すると $\mathrm{d}q = 0$ が得られるから，V, U 一定条件は断熱条件と等価である。また，エンタルピー変化の式

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{29-1}$$

$$= \mathrm{d}q + \mathrm{d}w + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{29-2}$$

$$= \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{29-3}$$

$$= \mathrm{d}q + V\mathrm{d}p \tag{29-4}$$

に式(14)の条件「p, H 一定」を適用すると $\mathrm{d}q = 0$ が得られるから，p, H 一定条件も断熱条件と等価である。したがって，式(13)も式(14)も，式(27)と同じことを表現している。「V, U 一定」と「p, H 一定」を区別して表現すると，以下のようになる。

$$V, U \text{一定} \rightarrow \text{定容断熱系＝孤立系} \tag{30}$$

$$p, H \text{一定} \rightarrow \text{定圧断熱系} \tag{31}$$

§2 最大仕事と Helmholtz エネルギーおよび Gibbs エネルギー

前節で Helmholtz エネルギーや Gibbs エネルギーの意味や役割が明確になったので，§0で述べた最大仕事とこれらのエネルギーの関係を見ていこう。前節では，仕事を系の体積変化(膨張・圧縮)による仕事，つまり体積仕事($-p\mathrm{d}V$)に限って話を進めたが，本節では，系から引き出しうる一般的な仕事の最大値を考察したいので，体積仕事(＝圧力×体積変化)以外の仕事も考慮する。体積仕事以外の仕事には，力学的仕事(＝力×距離変化)，電気的仕事(＝電位差×電荷変化)，表面張力仕事(＝表面張力×表面積変化)などがあり，これらの仕事を「有効仕事」と呼ぶ。以下の議論で基本になるのは，式(1)と式(6)を合わせた次式である。

$$\mathrm{d}U \le T\mathrm{d}S + \mathrm{d}w \tag{32}$$

式(32)を，系が行う仕事($-\mathrm{d}w$)を意識して変形すると[1]

[1] $0 < \mathrm{d}w$ のとき系に仕事がなされ，$\mathrm{d}w < 0$ のとき系が仕事をするから，系が行う仕事の大きさは $-\mathrm{d}w$ で表される。

$$\boxed{-\mathrm{d}w \le -\mathrm{d}U + T\mathrm{d}S} \tag{33}$$

となる。この式は，仕事を体積仕事に限っていないという違いはあるものの，式(7)と本質的に同じものである。ただし，式の形としては，系の行いうる(＝系から引き出しうる)最大仕事を与えるように変形されている。以下で，式(33)の右辺を，系が置かれた条件(定温とか定圧など)に従って書き換えるとき，最大仕事を評価するための関数としてどのような熱力学状態関数が適しているのか調べよう。

まず，エンタルピーの変化を考えると，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{34}$$

となるが[1]，残念ながら，式(33)の右辺に対応するものを作ることができないので，エンタルピー変化を使って式(33)右辺を書き換えることができない。

次に，Helmholtz エネルギーの変化を考えると，

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{35}$$

つまり，

$$-\mathrm{d}U + T\mathrm{d}S = -\mathrm{d}A - S\mathrm{d}T \tag{36}$$

となる。これを式(33)の右辺に代入すると，

$$-\mathrm{d}w \le -\mathrm{d}A - S\mathrm{d}T \tag{37}$$

が得られる。定温条件($\mathrm{d}T = 0$)であれば，

$$\boxed{-\mathrm{d}w \le -\mathrm{d}A \quad (T \text{ 一定})} \tag{38}$$

となるから，定温条件で系が行える仕事($0 < -\mathrm{d}w$)の上限値は，系の Helmholtz エネルギーの減少量($\mathrm{d}A < 0$)の大きさ($0 < -\mathrm{d}A$)に等しいことがわかる。ただし，系が上限値に相当する仕事を行えるのは，可逆過程(等号)によってのみであり，不可逆過程(不等号)では，Helmholtz エネルギーの減少量がすべて仕事に利用されず，無駄に消費される部分が生じる。ここで，仕事($\mathrm{d}w$)を体積仕事($-p\mathrm{d}V$)と有効仕事($\mathrm{d}w'$)に分けると，

$$\mathrm{d}w = -p\mathrm{d}V + \mathrm{d}w' \tag{39}$$

と表されるから，式(38)より

$$-\mathrm{d}w' \le -\mathrm{d}A - p\mathrm{d}V \quad (T \text{ 一定}) \tag{40}$$

となり，これに定容条件($\mathrm{d}V = 0$)を加えると，

---

[1] この $\mathrm{d}H$ の変形自体には，「可逆過程」や「第2法則」は一切使われていないことに注意。以下の A, G でも同様である。

$$\boxed{-\mathrm{d}w' \le -\mathrm{d}A \quad (T,V \text{ 一定})} \tag{41}$$

が得られる。したがって，定温，定容条件で系が行える有効仕事$(0 < -\mathrm{d}w')$の上限値は，系の Helmholtz エネルギーの減少量$(\mathrm{d}A < 0)$の大きさ$(0 < -\mathrm{d}A)$に等しい。

次に，Gibbs エネルギーの変化を考えると，

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{42}\text{-1}$$

$$= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{42}\text{-2}$$

であるから，

$$-\mathrm{d}U + T\mathrm{d}S = -\mathrm{d}G + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{43}$$

となる。これを式(33)の右辺に代入すると，

$$-\mathrm{d}w \le -\mathrm{d}G + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{44}$$

が得られ，定温，定圧条件$(\mathrm{d}T = 0,\ \mathrm{d}p = 0)$では，

$$-\mathrm{d}w \le -\mathrm{d}G + p\mathrm{d}V \tag{45}$$

が成立する。ここでも，仕事$(\mathrm{d}w)$を体積仕事$(-p\mathrm{d}V)$と有効仕事$(\mathrm{d}w')$に分けると(式(39))，式(45)は

$$-\mathrm{d}w' + p\mathrm{d}V \le -\mathrm{d}G + p\mathrm{d}V \tag{46}$$

つまり，

$$\boxed{-\mathrm{d}w' \le -\mathrm{d}G \quad (T,p \text{ 一定})} \tag{47}$$

となり，定温，定圧条件で系が行える有効仕事$(0 < -\mathrm{d}w')$の上限値は，系の Gibbs エネルギーの減少量$(\mathrm{d}G < 0)$の大きさ$(0 < -\mathrm{d}G)$に等しいことがわかる。この場合も，系が上限値に相当する仕事を行えるのは，可逆過程(等号)によってのみであり，不可逆過程(不等号)では，Gibbs エネルギーの減少量がすべて有効仕事に利用されず，無駄に消費される部分が生じることになる。[1]

実は，式(38)および式(47)から，自発過程の進行方向および平衡条件である式(17)および式(22)を導くことができる。いま，仕事として有効仕事がなく，体積仕事のみであるとすると$(\mathrm{d}w' = 0, \mathrm{d}w = -p\mathrm{d}V)$，式(38)より，

$$\mathrm{d}A \le -p\mathrm{d}V \quad (T \text{ 一定}) \tag{48}$$

となる。さらに，定容条件$(\mathrm{d}V = 0)$では，

[1] 有効仕事に関する物理量間の関係については**付録9**を参照。

$$\mathrm{d}A \le 0 \qquad (T,\ V\text{一定}) \tag{49}$$

が成立し，式(17)と同じものになる。また，式(47)についても有効仕事がないとすれば，ただちに

$$\mathrm{d}G \le 0 \qquad (T,\ p\text{一定}) \tag{50}$$

が得られ，式(22)と同じものになる。このような解説は多くの成書で見られるものであるが，最大仕事の議論と自発過程の方向(および平衡)の議論は視点が異なるものであるから，これらを同時に理解しようとすると混乱することが多いので，本書ではあえて別の節として解説した。ただ，最大仕事の問題も，第2法則としての式(6)を基盤にしていることを忘れてはならない。

ここで行った議論によって，A や G のエネルギーが，以前，「自由エネルギー[1]」と呼ばれていた理由を理解することができる。T 一定であれば，式(35)より

$$-\mathrm{d}A = -\mathrm{d}U + T\mathrm{d}S \tag{51}$$

となる。式(38)により，$-\mathrm{d}A$ が T 一定条件で系が行いうる最大の仕事であることがわかったから，式(51)は，系の内部エネルギーの減少量の大きさ $0 < -\mathrm{d}U$ がすべて“自由に”仕事に利用できる $-\mathrm{d}A$ にはならないことを表している。つまり，たとえ系が可逆的に変化して，自分のエネルギー変化を最大限仕事に変換しようとしても，$\mathrm{d}S < 0$ の場合には，$T\mathrm{d}S$ 分のエネルギーだけ仕事として使えなくなる。この自由に使えないエネルギーは，束縛エネルギー(bound energy)とも呼ばれるが[2]，これが系から外界に放出される熱である。ここで，系と外界を合わせた全体を1つの孤立系と見なすと，可逆過程では $\mathrm{d}S_{\text{全}} = 0$ であるから(式(27))，系について $\mathrm{d}S_{\text{系}} < 0$ であるときには，$\mathrm{d}S_{\text{全}} = \mathrm{d}S_{\text{外}} + \mathrm{d}S_{\text{系}} = 0$ より $0 < \mathrm{d}S_{\text{外}} = -\mathrm{d}S_{\text{系}}$ となる。この外界のエントロピーの増加をもたらす熱が束縛エネルギーであり，大きさ(正の量)で表現して $-T\mathrm{d}S_{\text{系}}$ $(= T\mathrm{d}S_{\text{外}})$ だけの仕事に使うことができない熱が系から外界に移動する[3]。$0 < \mathrm{d}S_{\text{系}}$ の場合は，逆に $T\mathrm{d}S_{\text{系}}$ $(= -T\mathrm{d}S_{\text{外}})$ の熱が外界から系に移動し，$0 < -\mathrm{d}U$ 以上の仕事を行うことが可能となる。

T, p 一定であれば，式(42)-2は

$$-\mathrm{d}G = -\mathrm{d}U - p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{52}$$

となる。この場合も，たとえ系が可逆的に変化したとしても，内部エネルギーの減少分の大きさ $0 < -\mathrm{d}U$ がすべて有効仕事に利用できるわけではなく，系の体積膨張($-p\mathrm{d}V < 0$)やエントロピー減少($T\mathrm{d}S_{\text{系}} < 0$)を$-\mathrm{d}U$から差し引いた残りが“自由”に仕事に使える $-\mathrm{d}G$ となる。逆に，系の体積圧縮($0 < -p\mathrm{d}V$)やエントロピー増加($0 < T\mathrm{d}S_{\text{系}}$)がある場合は，$-\mathrm{d}U$ 以上の仕事を行う方向に効くことになる。式(52)は，T, p 一定条件なので，

---

[1] IUPAC が「自由」を付けず「Gibbs エネルギー」と呼ぶことを推奨しているので，「自由エネルギー」という用語は使用しない方がよい。

[2] “自由”の反対の意味で“束縛”という，とする解説もあるが，“束縛”はエントロピーの減少の意味で使われているものと解釈した方がよい。また，Rant(ドイツ)は，自由に仕事に使えるエネルギーを「エクセルギー(exergie)」，無駄なエネルギーを「アネルギー(anergie)」と呼んだ(1953年)。熱工学やエネルギー工学の分野では，この呼び名が用いられている。

[3] 有効仕事と熱については**付録7**を参照。

$$-\mathrm{d}G = -\mathrm{d}H + T\mathrm{d}S \tag{53}$$

と表すこともでき，式(51)に対する議論に出てきた A を G で，U を H で置き換えれば同様の議論が成立する。

式(38), (41), (47)を別の展開により(系，外界，全体のエントロピーにもとづいて)導出してみよう[1]。基本式は

$$\mathrm{d}U_{系} = \mathrm{d}q_{系} + \mathrm{d}w_{系} \tag{54}$$

である。同式を変形した

$$-\mathrm{d}q_{系} = -(\mathrm{d}U_{系} - \mathrm{d}w_{系}) \tag{55}$$

の $-\mathrm{d}q_{系}$ は系から外界に移動した熱 $\mathrm{d}q_{外}$ である。両辺を系と外界に共通の温度 T (一定)で割ると，

$$\frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = -\frac{\mathrm{d}U_{系} - \mathrm{d}w_{系}}{T} \tag{56}$$

となるが，式(56)の左辺は外界への $\mathrm{d}q_{外}$ の移動にともなう外界のエントロピー変化 $\mathrm{d}S_{外}$ に等しいから[2]，

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}U_{系} - \mathrm{d}w_{系}}{T} \tag{57}$$

が得られる。式(57)の両辺に系のエントロピー変化 $\mathrm{d}S_{系}$ を加えると，

$$\mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}U_{系} - T\mathrm{d}S_{系} - \mathrm{d}w_{系}}{T} \tag{58}$$

となる。左辺の系と外界のエントロピー変化の和は全体のエントロピー変化 $\mathrm{d}S_{全}$ であり，右辺の $\mathrm{d}U_{系} - T\mathrm{d}S_{系}$ は定温条件での系の Helmholtz エネルギー変化 $\mathrm{d}A_{系}$ であるから，式(58)は

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}A_{系} - \mathrm{d}w_{系}}{T} \tag{59}$$

と書ける。全体は断熱系であり，常に $0 \le \mathrm{d}S_{全}$ が成り立つから，式(59)に適用すると，式(38)

$$-\mathrm{d}w_{系} \le -\mathrm{d}A_{系} \qquad (T\text{一定}) \tag{60}$$

が得られる。

続いて，式(41)を導びこう。基本式(54)の仕事($\mathrm{d}w_{系}$)を体積仕事($-p\mathrm{d}V_{系}$)と有効仕事($\mathrm{d}w'_{系}$)に分けると，

$$\mathrm{d}U_{系} = \mathrm{d}q_{系} - p\mathrm{d}V_{系} + \mathrm{d}w'_{系} \tag{61}$$

となる。体積一定条件($\mathrm{d}V_{系} = 0$)を課して変形した

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -\frac{\mathrm{d}U_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{62}$$

に系のエントロピー $\mathrm{d}S_{系}$ を加えると

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}U_{系} - T\mathrm{d}S_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{63}$$

---

[1] 展開は異なって見えるが，すべて基本はエントロピー増大の法則である。

[2] 理由は**付録7**を参照。

が得られる。定温条件では $\mathrm{d}A_{系} = \mathrm{d}U_{系} - T\mathrm{d}S_{系}$ であるから，

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}A_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{64}$$

となり，$0 \le \mathrm{d}S_{全}$ と合わせて，式(41)

$$-\mathrm{d}w'_{系} \le -\mathrm{d}A_{系} \qquad (T,\ V\text{一定}) \tag{65}$$

を得る。

最後に，(47)を導出しよう。基本式は

$$\mathrm{d}H_{系} = \mathrm{d}U_{系} + p\mathrm{d}V_{系} + V_{系}\mathrm{d}p \tag{66}\text{-}1$$

$$= \mathrm{d}q_{系} + \mathrm{d}w_{系} + p\mathrm{d}V_{系} + V_{系}\mathrm{d}p \tag{66}\text{-}2$$

である。ここでも $\mathrm{d}w_{系} = -p\mathrm{d}V_{系} + \mathrm{d}w'_{系}$ とし，圧力一定条件($\mathrm{d}p \equiv \mathrm{d}p_{外} = \mathrm{d}p_{系} = 0$)を課して変形すると，

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -\frac{\mathrm{d}H_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{67}$$

となり，系のエントロピー $\mathrm{d}S_{系}$ を加えると

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}H_{系} - T\mathrm{d}S_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{68}$$

が得られる。右辺の $\mathrm{d}H_{系} - T\mathrm{d}S_{系}$ は定温条件での系の Gibbs エネルギー変化 $\mathrm{d}G_{系}$ であるから，式(68)は

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}G_{系} - \mathrm{d}w'_{系}}{T} \tag{69}$$

と書くことができ，$0 \le \mathrm{d}S_{全}$ と合わせて，式(47)

$$-\mathrm{d}w'_{系} \le -\mathrm{d}G_{系} \qquad (T,\ p\text{一定}) \tag{70}$$

を得る。

§3 熱力学的状態方程式(thermodynamic equations of state)と Joule の法則

熱力学的状態方程式は，多くのテキストに登場するが，特定の式を熱力学的状態方程式と呼んで紹介している成書は意外に少ない[1]。熱力学的状態方程式を導出するには，物理化学の一般的なテキストに載っている可逆過程に対する熱力学関数関係式[2]と，Maxwell の式[3]があればよい[4]。

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{71}$$

---

[1] 筆者の手元にある成書では，文献3(p.101)と文献4(p.45)の2冊だけである。

[2] **付録3**を参照。

[3] 通常，初学者は Maxwell の式と聞くだけで，偏微分で結ばれた多くの熱力学関係式を思い出してウンザリするかもしれないが，式を暗記する必要はないので，ウンザリすることなく，熱力学の理解のために読み進めていただきたい。

[4] 実は，熱力学的状態方程式の導出に関しては，これらの8本の式のうち必要な式ははじめの4本だけである。熱力学(状態)関数および Maxwell の式といいながら4本だけを示すのは半端に感じられるので，ここではすべて示した。

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{72}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{73}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{74}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{75}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{76}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{77}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{78}$$

まず，式(71)の両辺を T 一定条件において $\mathrm{d}V$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \tag{79}$$

となる。右辺の $\left(\partial S/\partial V\right)_T$ がこのままでは使いにくいので[1]，式(77)を使って書き替えると，次式が得られる。

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} \tag{80}$$

これが“第1の”熱力学的状態方程式である[2]。式(80)を導くのに，Helmholtz エネルギー $A = U - TS$ を利用して，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial (A + TS)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{81}$$

としておいてから，

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{82}$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \tag{83}$$

---

[1] p, V, T というような，直接測定ができる物理量で表したい。

[2] 「第1の」というのは筆者の個人的命名である。以下の「第2の」以降も同様。

と式(77)を用いても導出することができるが[1], わざわざ Helmholtz エネルギーをもち出す必要もないので，2つ目の導出法は読み飛ばしてもよい。

熱力学的状態方程式(式(80))に理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を適用すると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{84}\text{-}1$$

$$= T\frac{nR}{V} - p = p - p = 0 \tag{84}\text{-}2$$

となり，確かに，Joule の法則が成り立つことがわかる。つまり，理想気体の状態方程式に従う気体は，定温条件であれば，内部エネルギーが体積に依存しない[2]。

ここで，van der Waals の状態方程式

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{85}$$

に従う実在気体では，$(\partial U/\partial V)_T$ がどのようになるかを見ておこう。式(85)より，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \tag{86}$$

となるから，これを式(80)に代入して，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - p \tag{87}\text{-}1$$

$$= \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) \tag{87}\text{-}2$$

$$= \frac{an^2}{V^2} \tag{87}\text{-}3$$

を得る。理想気体では分子間力の存在にもとづく定数 a が0であるから，常に $(\partial U/\partial V)_T = 0$ となる。一方，実在気体の定数 a は正数であるから $0 < (\partial U/\partial V)_T$ となり， 実在気体を定温条件で膨張させると内部エネルギーが増加することになる。このことをミクロに考えると，気体が膨張することは分子間の平均距離が大きくなることであり，分子間には引力がはたらいているから(Lennard-Jones ポテンシャル[3]で近似すれば，$-r^{-6}$ に比例する引力)，結果的

---

[1] もともと，Maxwell の式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ 自体が，Helmholtz エネルギーの全微分から導かれているので当然といえば当然である。

[2] 理想気体の分子間に相互作用(ポテンシャル)がないことの反映である。

[3] Lennard-Jones は2人の科学者の名前ではなく，J. E. Lennard-Jones という1人のイギリスの理論物理学者の名前である。もともと，彼の姓は Jones であったが，Kathleen Mary Lennard との結婚後，姓を Lennard-Jones と改めたものである。有名な Lennard-Jones(6,12)ポテンシャル式は，1931年に提出された分子間力の近似式である((6,12)の6は引力部分($-r^{-6}$)，12は斥力部分($+r^{-12}$)の指数部分を意味する)。
(余談) Lennard-Jones は Lennard 氏と Jones 氏の2人ではなく1人の人名であるから，hyphen を用いる

にポテンシャルエネルギーは増加する。一定温度であれば，運動エネルギーは膨張後も同じであるから，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和としての内部エネルギーは増加することになる。

実は，次の式も Joule の法則と呼ばれる[1]。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{88}$$

つまり，定温条件では理想気体の内部エネルギーが(体積だけではなく)圧力にも依存しない。この証明も式(71)から始める。

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{89}$$

を T 一定条件において $\mathrm{d}p$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{90}$$

となり，式(78)を使って次式を得る(式(80)同様に，$U = A - TS$ と式(78)を用いても導出することができる[2])。

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{91}$$

これも熱力学的状態方程式の1つであり，第2の熱力学的状態方程式と呼ぶことにする。この式に，理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を代入すれば，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\frac{nR}{p} - p\left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = 0 \tag{92}$$

となり，2つ目の Joule の法則(式(88))も証明できる。

第3の熱力学的状態方程式は，エンタルピーの全微分の式(72)から導かれる。

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{93}$$

の両辺を T 一定条件において $\mathrm{d}p$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \tag{94}$$

となるが，式(78)を適用して次式を得る。

Lennard-Jones ではなく，en dash を使う Lennard–Jones が正しい表記である。

[1] ほとんどのテキストで，Joule の法則は $(\partial U/\partial V)_T = 0$ と書かれているが，この式を(あるいは両方を)書いているものもある。

[2] さらに他の導出法は**付録2**を参照。

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V} \tag{95}$$

これが第3の熱力学的状態方程式である[1]。この式も，別の方法で導出することができる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial (G+TS)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{96}$$

に対して，式(74)

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{97}$$

からの，

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{98}$$

と式(78)を適用すれば得られる。

式(95)に理想気体の状態方程式を代入すると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{99}\text{-}1$$

$$= -T\frac{nR}{p} + V = -V + V = 0 \tag{99}\text{-}1$$

となり，理想気体では，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{100}$$

が成立し，内部エネルギーだけでなく，エンタルピーも定温条件で圧力に依存しないことがわかる。

最後に第4の熱力学的状態方程式を導出する。式(72)

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{101}$$

の両辺を T 一定条件において $\mathrm{d}V$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{102}$$

が得られ，式(77)を適用して次式を得る。

---

[1] 多くの場合，$(\partial U/\partial V)_T$ の式と $(\partial H/\partial p)_T$ の2式を熱力学的状態方程式と呼ぶようであるが，ここではこの2式以外も熱力学的状態方程式と呼ぶことにする。

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{103}$$

この式に理想気体の状態方程式を代入すると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{104}\text{-}1$$

$$= T\frac{nR}{V} + V\left(-\frac{nRT}{V^2}\right) = 0 \tag{104}\text{-}2$$

となり，理想気体では，定温条件でエンタルピーが体積に依存せず，次式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{105}$$

が成立する。

以上，熱力学的状態方程式を導出し，同時に Joule の法則の証明を行ってきたが，重要ポイントは，式(80), (91), (95), (103)のすべてが，あらゆる物質の任意の状態(気体，液体，固体)に対して成立するという点である。当然ながら，非理想気体に対しても成立する。したがって，Joule の法則は，理想気体という(特殊な)対象に関する結果にほかならない。熱力学的状態方程式は，一般のテキストであまり強調されていない方程式であるが，重要かつ有用である。

§4 理想気体の状態方程式と Joule の法則

理想気体が

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0 \tag{106}$$

を満足することはわかったが，逆に，Joule の法則を満たす気体の状態方程式について考えてみよう。式(106)に V をかけると，

$$T\left[\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right]_V = pV \tag{107}$$

が得られる。これを変形して，

$$\frac{\mathrm{d}(pV)}{pV} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{108}$$

$$\mathrm{d}\ln(pV) = \mathrm{d}\ln T \tag{109}$$

$$\ln(pV) = \ln T + C \tag{110}$$

つまり，

$$pV = \text{const} \cdot T \tag{111}$$

したがって，いわゆる理想気体の状態方程式に従う気体であることがわかる。

式(106)から式(107)に至るところで V をかけたが，V の関数 $f(V)$ をかけたとすると，

$$T\left(\frac{\partial[pf(V)]}{\partial T}\right)_V = pf(V) \tag{112}$$

となる。この場合も，同様に変形を続けると，

$$pf(V) = \text{const} \cdot T \tag{113}$$

が得られ，必ずしも $pV = \text{const} \cdot T$ という状態方程式に従う気体でなくても Joule の法則は満たされることになる。言い換えると，理想気体($pV = \text{const} \cdot T$)であることは，Joule の法則が成立するための十分条件であるが，Joule の法則が成立することは，その気体が理想気体であることの必要条件でしかないといえる。

§5 理想気体の熱容量

あらゆる物質の定容条件での熱容量は $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ で，定圧条件での熱容量は $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ で与えられるが，理想気体の場合，右辺の $\partial U/\partial T$ および $\partial H/\partial T$ に対して，定容および定圧という条件は不要である[1]。この事実は，Joule の法則を使うときわめて簡単に証明することができる。

内部エネルギー U を T と V の関数として全微分をとると[2]，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{114}\text{-1}$$

$$= C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{114}\text{-2}$$

となる。理想気体では，式(84)で示したように $(\partial U/\partial V)_T = 0$ であるから，

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T \tag{115}$$

が成立する。つまり，$C_V = \partial U/\partial T$ であって $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ ではない[3]。

次に，エンタルピー H を T と p の関数として全微分をとると，

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{116}\text{-1}$$

---

[1] 定容でない条件での $\partial U/\partial T$ であっても C_V に等しく，定圧でない条件での $\partial H/\partial T$ でも C_p に等しいという意味である。このことは，いくつかのテキストで述べられていることであるが，脚注参考程度の記述で，なぜそうなのか説明されていないことが多い。

[2] 独立変数が2つになることは，相律 $F = C - P + 2$ において1成分($C = 1$)の気相のみ($P = 1$)とすれば $F = 2$ であることから容易にわかる。2つの独立変数は，状態関数であればどんな組み合わせの2つでも構わない。

[3] 「ではない」というよりも「と書く必要はない」という方がわかりやすいかもしれない。

$$= C_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \qquad (116)\text{-}2$$

となる。理想気体では，式(99)で示したように $(\partial H/\partial p)_T = 0$ であるから，

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T \qquad (117)$$

が成立する。この場合も，$C_p = \partial H/\partial T$ であって $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ ではない。

§6 C_p と C_V の差および Mayer の関係式

定圧熱容量と定容熱容量の差$(C_p - C_V)$を計算してみよう。エンタルピーHの変化は

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \qquad (118)$$

であるから，p 一定条件において $\mathrm{d}T$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \equiv C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (119)$$

を得る。U を V と T の関数とすると，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad (120)$$

が得られる。式(120)の両辺を，p 一定条件において $\mathrm{d}T$ で割ると

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &\equiv C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned} \qquad (121)$$

となり，式(121)を式(119)に代入して，

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (122)$$

つまり，

$$\boxed{C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \qquad (123)$$

が得られる。この式に Joule の法則(式(84))を適用すると，

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (124)$$

となり，理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \tag{125}$$

であるから，「Mayer の関係式」と呼ばれる次式

$$\boxed{C_p - C_V = nR} \tag{126}$$

を得る。

上記の式展開は，ほぼすべてのテキストに示されているものであり，式を追って理解することは難しいことではないが，2つの独立変数を選択せよといわれたとき，何を選択するべきか(組み合わせ候補がたくさんありすぎて)式(120)のように U を V と T の関数とすればいいということを容易に思い付かないのではないだろうか。もともとの目的は，$C_p - C_V$ を得ることであるから，むしろ，C_V を式(121)のように右辺ではなく，左辺に作って C_p から差し引こうと考えるのが普通かもしれない。

そこで，あえて U を p と T の関数として変形してみよう[1]。

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{127}$$

この両辺を，V 一定条件において $\mathrm{d}T$ で割ると(左辺に C_V ができる)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{128}$$

となり，式(119)との間で引き算すると，

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underline{- \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \tag{129}$$

が得られる。これと先に導いた式(123)とはアンダーライン部分が異なって見えるが，アンダーライン部分を変形すると，

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{130}\text{-1}$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{130}\text{-2}$$

となり[2]，状態関数の循環恒等式[3]

[1] どんなテキストにも書かれていない変形であろう。

[2] $(\partial p/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T = 1$ をかけて変形しただけである。

[3] 証明は**付録1**を参照。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \tag{131}$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{132}$$

を式(130)-2に代入すると，

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{133}$$

となる。式(133)を式(129)に代入すれば，Uを pと Tの関数として展開して得られた式(123)が得られる。

Uを Vと Tの関数とすれば(式(120))，テキストでよく見る式(123)がすんなりと得られるが，Uを pと Tの関数として展開すると同じ式が(すぐに)得られないからといって，式(129)が誤りというわけではない[1]。当然ながら，式(129)に Joule の法則(式(88))を適用し，理想気体の状態方程式を代入すれば，式(123)から導かれる式(126)とまったく同じものが得られる。

式(118)から式(122)の流れを言い換えると，式(120)

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{134}$$

に式(118)を変形した

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}H - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p \tag{135}$$

を代入して得られる

$$\mathrm{d}H - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{136}$$

の両辺を p一定条件において $\mathrm{d}T$で割ることで，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{137}$$

つまり，

$$C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{138}$$

から式(123)を得ている。

次に，展開を変えて，Hの変化

[1] 式中の項の物理的な意味などの見通しのよさなどの点で違いはあるが，正解・不正解というような問題ではない。

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{139}$$

からスタートしてみよう。これに式(118)を代入して得られる，

$$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{140}$$

の両辺を V 一定条件で $\mathrm{d}T$ で割ると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{141}$$

つまり，

$$C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{142}$$

が得られる。これより，

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{143}\text{-1}$$

$$= \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{143}\text{-2}$$

が得られる。この表現は式(123)と異なって見えるが，この式に式(95)を代入した

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{144}$$

と，式(123)に式(80)を代入した結果は同じになるから，式(123)と式(143)は同じものである。理想気体であれば，Joule の法則(式(100))が成立し，式(100)を式(143)に代入すればやはり Mayer の関係式

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = V\frac{nR}{V} = nR \tag{145}$$

が得られる。当然ながら，式(144)に理想気体の条件($pV = nRT$)を適用しても Mayer の関係式

$$C_p - C_V = T\frac{nR}{p}\frac{nR}{V} = \frac{Tn^2R^2}{nRT} = nR \tag{146}$$

が得られる。

付録1. 循環恒等式(131)の証明

熱力学(状態)関数A[1]の微小変化が2つの状態関数(独立変数)B, Cの微小変化で表されるとする。

$$\mathrm{d}A = \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}B}\right)_C \mathrm{d}B + \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}C}\right)_B \mathrm{d}C \tag{147}$$

この両辺を，A 一定条件において$\mathrm{d}C$ で割ると，

$$0 = \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}B}\right)_C \left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}C}\right)_A + \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}C}\right)_B \tag{148}$$

となり，変形して，

$$\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}B}\right)_C \left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}C}\right)_A \left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}A}\right)_B = -1 \tag{149}$$

を得る。

[1] この A は Helmholtz エネルギーではなく，1つの状態関数である。

付録2. 熱力学的状態方程式(91)の別導出法

式(91)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{150}$$

は，次のように導出することもできる。式(80)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{151}$$

の両辺に，$\left(\partial V/\partial p\right)_T$ をかけると，

$$(\text{左辺}) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \tag{152}$$

$$(\text{右辺}) = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{153}$$

となる。**付録1**の循環恒等式(式(149))により，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{154}$$

が得られるから，これを式(153)に代入すれば，式(91)が得られる。式(103)も式(95)から同様の手順で導くことができる。

付録3. 熱力学関数の独立変数(Legendre 変換)

4つの熱力学関数 U, H, A, G の全微分を式(71) ~ (74)に記したが，系の物質量 N の変化も含めて変数を明記すると次式となる。

$$\mathrm{d}U(N,V,S) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{155}$$

$$\mathrm{d}H(N,p,S) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{156}$$

$$\mathrm{d}A(N,V,T) = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{157}$$

$$\mathrm{d}G(N,p,T) = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{158}$$

なお，μ は化学ポテンシャルである[1]。エンタルピーH は

$$U + pV \tag{159}$$

で定義されるが，式(159)を数学的に表現すると，U の変数の1つである V を$-p$ に変換する Legendre 変換である。式(159)の全微分は

$$\mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{160}$$

であるが，式(160)右辺の $\mathrm{d}U$に式(155)を代入すると，

$$T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{161}\text{-}1$$

$$= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{161}\text{-}2$$

となるから，

$$\mathrm{d}(U + pV) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N \tag{162}$$

が成り立つ。$U + pV$ は(N, p, S)を変数とする関数であり，通常，$U + pV$ を$H(N, p, S)$ で表し，エンタルピーと呼ぶ。

Legendre 変換は，関数の変数をその関数の微分に置き換える変換である。まず，1変数の場合を考えよう。変数 x の関数 $z(x)$について，

$$\mathrm{d}z = \frac{\mathrm{d}z(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = g\mathrm{d}x \tag{163}$$

であるとき，変数を x から(z の微分である)g に変えるには，

$$z - xg \tag{164}$$

という新しい関数を作る[2]。式(164)の全微分は

$$\mathrm{d}(z - xg) = \mathrm{d}z - x\mathrm{d}g - g\mathrm{d}x \tag{165}$$

となるが，式(163)より $\mathrm{d}z = g\mathrm{d}x$ であるから，式(165)は

---

[1] 物質量を分子数で表せば，Nの単位は molecule であり，μは分子1個あたりの化学ポテンシャルを表し，単位は J molecule^{-1} (または，単に J)となる。また，Nの単位が mol であれば，μの単位は J mol^{-1} となる。

[2] この操作が Legendre 変換である。

$$\mathrm{d}(z-xg) = -x\mathrm{d}g \tag{166}$$

という形になり，新しく作った関数 $z-xg$ が(z の微分である)g を変数とする関数になっている。

次に，2変数の場合を考えよう。変数 x と y の関数 $z(x,y)$ について，

$$\mathrm{d}z = \frac{\partial z(x,y)}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial z(x,y)}{\partial y}\mathrm{d}y = g\mathrm{d}x + h\mathrm{d}x \tag{167}$$

であるとき，変数 x を(z の x による偏微分である)g に変えるには(y はそのまま変数として残す)

$$z - xg \tag{168}$$

という新しい関数を作ればよい。式(168)の全微分は

$$\mathrm{d}(z-xg) = \mathrm{d}z - x\mathrm{d}g - g\mathrm{d}x \tag{169}\text{-}1$$

$$= g\mathrm{d}x + h\mathrm{d}y - x\mathrm{d}g - g\mathrm{d}x \tag{169}\text{-}2$$

$$= -x\mathrm{d}g + h\mathrm{d}y \tag{169}\text{-}3$$

となるから，新しい関数 $z-xg$ は(z の x による偏微分である)g ともとの変数 y を2変数としてもつ関数になっている。もとの2変数 (x,y) を両方とも一気に g と h に変換することも可能であり，新しい関数として

$$z - xg - yh \tag{170}$$

を作れば，式(170)の全微分は

$$\mathrm{d}(z-xg-yh) = \mathrm{d}z - x\mathrm{d}g - g\mathrm{d}x - y\mathrm{d}h - h\mathrm{d}y \tag{171}\text{-}1$$

$$= g\mathrm{d}x + h\mathrm{d}y - x\mathrm{d}g - g\mathrm{d}x - y\mathrm{d}h - h\mathrm{d}y \tag{171}\text{-}1$$

$$= -x\mathrm{d}g - y\mathrm{d}h \tag{171}\text{-}2$$

となるから，g と h を2変数としてもつ新しい関数 $z-xg-yh$ が得られる。

以上のように，関数 z の変数 x を $\partial z/\partial x$ に変えたいとき，新しい関数

$$\boxed{z - x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)} \tag{172}$$

を作れば，もとの変数 x が $\partial z/\partial x$ に変換された関数を得ることができる。式(172)型の表記を用いると，

$$U = H - p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \tag{173}$$

$$H = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} - V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{174}$$

$$A = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = H - S\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} - p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = G - \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \tag{175}$$

$$G = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = H - S\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = A - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{176}$$

と書ける[1]。

(余談[2])

解析力学で登場するハミルトニアン(Hamiltonian; H)がラグランジアン(Lagrangian; L)を Legendre 変換したものであることを確認しよう。L は座標 $\{q_i\}$ とその時間微分 $\{\dot{q}_i\}$ の関数であるから，$L(\{q_i\},\{\dot{q}_i\})$ で表され[3]，その全微分は

$$\mathrm{d}L = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\mathrm{d}\dot{q}_i \right) \tag{177}\text{-1}$$

$$= \sum_i \left(\dot{p}_i \mathrm{d}q_i + p_i \mathrm{d}\dot{q}_i \right) \tag{177}\text{-2}$$

である。Legendre 変換により変数 $\{\dot{q}_i\}$ を運動量 $\{p_i\}$ に変えるために，新しく次の関数を作る。

$$-L + \sum_i \dot{q}_i p_i \tag{178}$$

式(178)の全微分は，

$$-\mathrm{d}L + \sum_i (\dot{q}_i \mathrm{d}p_i + p_i \mathrm{d}\dot{q}_i) \tag{179}\text{-1}$$

$$= -\sum_i \left(\dot{p}_i \mathrm{d}q_i + p_i \mathrm{d}\dot{q}_i \right) + \sum_i (\dot{q}_i \mathrm{d}p_i + p_i \mathrm{d}\dot{q}_i) \tag{179}\text{-2}$$

$$= \sum_i \left(-\dot{p}_i \mathrm{d}q_i + \dot{q}_i \mathrm{d}p_i \right) \tag{179}\text{-3}$$

となるから，変数 $\{\dot{q}_i\}$ が運動量 $\{p_i\}$ に変わっている。新しく作った式(178)の関数は座標 $\{q_i\}$ と運動量 $\{p_i\}$ を変数とする関数であり，これが Hamiltonian

$$H = \left(\sum_i \dot{q}_i p_i \right) - L \tag{180}$$

である。式(179)-3から，Hamilton の正準方程式と呼ばれる次の2式が得られる。

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \tag{181}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \tag{182}$$

---

[1] 熱力学を学習し始めたとき，なぜ，$U + pV$, $U - TS$, $H - TS$ のような「○ ± △□」型の関数を次々作るのだろう，と思うことがあるが(筆者の学生時代の感想)，これらはすべて $z - x(\partial z/\partial x)$ による Legendre 変換であり，系がおかれている条件に応じて使いやすい関数を作っているだけ，と考えれば，いろいろな関数が登場する理由をスッキリ理解できる。後述するように，関数は無限個存在するわけではなく，(S と U は同等なので)最大8個 ($=2^3$ 個)である(から，安心してください)。

[2] 突然，力学の話をはさんで申し訳ありません。この余談で，Legendre 変換が威力を発揮する分野が熱力学だけではないことが理解できると思います。

[3] ここでは， Lagrangian が時刻 t をあらわに含まない場合を考える。

次に，$U(N,V,S)$の変数SをTに変えてみよう。新しい関数として

$$U - TS \tag{183}$$

を作ると，全微分は

$$\mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{184}$$

であり，これに，式(155)を代入すると，

$$\mathrm{d}(U - TS) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{185}\text{-}1$$

$$= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{185}\text{-}2$$

が得られ，(N,V,T)を変数とする関数$U - TS$が得られる。この新しい関数がHelmholtzエネルギー$A(N,V,T)$である。$A(N,V,T)$は$H(N,p,S)$から作ることもでき，その場合，新しい関数を$H - TS - pV$と定義すればよい(変数を一度に2つ変えるので，計算に少し手間がかかるが，計算自体は容易である)。

Gibbsエネルギー$G(N,p,T)$を得るために新しく作る関数は

$$U - TS + pV \tag{186}$$

$$H - TS \tag{187}$$

$$A + pV \tag{188}$$

のいずれでもよい(ことは容易にわかるであろう)。新しい関数を作る際に加える積の前の符号は変換したいもとの変数の全微分を消去するように選べばよい(たとえば，$T\mathrm{d}S$を消すのであれば$-TS$，$-p\mathrm{d}V$を消すのであれば$+pV$)。

これまで，変数の変換として$S \leftrightarrow T$，$V \leftrightarrow p$を示したが，当然ながら，$N \leftrightarrow \mu$の変数変換も可能である。Helmholtzエネルギー$A(N,V,T)$の変数Nをμに変えてみよう。新しい関数

$$A - \mu N \tag{189}$$

の全微分は，

$$\mathrm{d}(A - \mu N) = \mathrm{d}A - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu \tag{190}\text{-}1$$

$$= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu \tag{190}\text{-}2$$

$$= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu \tag{190}\text{-}3$$

となり，(μ,V,T)を変数とする関数$A - \mu N$が得られる。関数$A - \mu N$は「グランドポテンシャル」(grand potential)と呼ばれ，Jで表されることが多い[1]。$A = U - TS$および$G = \mu N = H - TS = U + pV - TS$であるから，

[1] グランドポテンシャル以外にランダウポテンシャル(Landau potential)と呼ばれることもあるが，いずれの名称もGreen Book(文献2)には記載されていない。また，日本ではJやΩで表されることが多いが，海外ではΦやΩで表されることが多い(ランダウポテンシャルと呼ぶ場合にΩで表すことが多い)。

$$J = A - \mu N = U - TS - \mu N = A - G = -pV \tag{191}$$

である[1]。Gibbs エネルギー $G(N, p, T)$ の変数 N を μ に変えた関数 $Z = G - \mu N$ は「ゼロポテンシャル」と呼ばれる(ことがある)。

変数の置き換えのペアは $N \leftrightarrow \mu$，$V \leftrightarrow p$，$S \leftrightarrow T$ であるから，変数の組み合わせには以下の8種がある[2]。

$$(\underbrace{N,V,S}_{U}),\ (\underbrace{N,p,S}_{H}),\ (\underbrace{N,V,T}_{A}),\ (\underbrace{N,p,T}_{G}),\ (\mu,V,S),\ (\mu,p,S),\ (\underbrace{\mu,V,T}_{J}),\ (\underbrace{\mu,p,T}_{Z})$$

変数の下に記した文字は，3つの変数を独立変数としてもつ熱力学関数である[3]。熱力学関数が系についてもっている情報は Legendre 変換前後ですべて同じであるから[4]，系がおかれている条件に合わせて使いやすい変数の組を使えばよい。なお，$S = S(N,V,U)$ も熱力学関数であるが，$S = S(N,V,U)$ を U について解けば，$U = U(N,V,S)$ が得られるから，$S = S(N, V, U)$ は $U = U(N, V, S)$ と等価である。したがって，上記8種の変数の組み合わせの中の S は U と入れ替えてもよい。統計熱力学で扱われる代表的な集団(ensemble)としては，系を規定する条件(変数)が (N,V,U) の集団が小正準集団，(N,V,T) の集団が正準集団，(μ,V,T) の集団が大正準集団であり，これら3つに加えて，変数 (N,p,T) の集団を T–p 集団と呼ぶ場合がある。なお，文献7は，3つの独立変数がすべて示量変数である (N,V,U) の集団を小正準集合，3つの変数のうち1つが示強変数である (N,p,U)，(N,V,T)，(μ,V,U) を正準集合, 3つの変数のうち2つが示教変数である (N,p,T)，(μ,p,U)，(μ,V,T) を大正準集合，3つの変数すべてが示強変数である (μ,p,T) を大大正準集合[5]と呼んでいる。

---

[1] グランドポテンシャルは熱力学ではほとんど扱われないが，統計(熱)力学では必ず登場する。

[2] S, V, N は示量性変数であり，T, p, μ は示強性変数であるから，Legendre 変換は示量性変数を示強性変数に変える(あるいはその逆)変換である。また，「S と T」「V と p」「N と μ」のペアを互いに共役な変数と呼ぶ。ペアの積はエネルギーの次元をもっている。

[3] 筆者は，(μ,V,S) と (μ,p,S) を変数とする関数の名称に遭遇したことがない。

[4] 言い換えると，すべての関数が熱力学的に等価である。

[5] 筆者(山﨑)は読み方に不案内であるが，おそらく「だいだいせいじゅんしゅうごう」であろう。

付録4. 断熱自由膨張，Joule–Thomson 膨張

付録4-1. 断熱自由膨張(対真空膨張)

理想気体と実在気体の相違を明確に示す実験が，断熱自由膨張と Joule–Thomson 膨張である。断熱自由膨張は断熱条件であるから $\mathrm{d}q = 0$，同時に対真空膨張($p_{外} = 0$)であるから，$\mathrm{d}w = -p_{外}\mathrm{d}V = 0$。したがって，$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = 0$ となり，理想気体か非理想気体かにはよらず内部エネルギーは変化しない($\mathrm{d}U = 0$)。このとき，U を T と V の関数とすると，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = 0 \tag{192}$$

より，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{193}$$

となるから，断熱自由膨張による体積増加にともなう温度変化を表す式として

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V} = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{C_V} \tag{194}$$

が得られる(実は，式(149)を利用してもすぐに得られる)。理想気体の場合，この式の値は，Joule の法則(式(84))により常に0となるから，断熱自由膨張しても温度は変わらない。また，van der Waals 状態方程式に従う気体の場合には，式(87)より $(\partial U/\partial V)_T > 0$ となるから，断熱自由膨張によって冷却されることになる。この違いをミクロに見ると，実在気体の場合，分子間には引力がはたらいているが，膨張によって平均分子間距離が大きくなるためにポテンシャルエネルギーが増大する。しかし，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和である内部エネルギーが変化しないから，ポテンシャルエネルギーが増加した分，運動エネルギーが減少することになる。運動エネルギーの減少は結果的に温度の低下となり，実在気体では断熱自由膨張によって冷却が起こる。これに対し，理想気体の場合には，分子間ポテンシャルが存在しないから，平均分子間距離が大きくなってもポテンシャルエネルギーに変化はなく，運動エネルギーも変化しないので温度が変化しない。

式(194)の第3式にある $(\partial U/\partial V)_T$ に式(80)を代入すると，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V - p}{C_V} \tag{195}$$

が得られるが，右辺分子は

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V \tag{196}$$

と書き換えることができるから，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T^2}{C_V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V \tag{197}$$

が成立する。実在気体の状態方程式が

$$pV = nRT\left(1 + \frac{B(T)}{V}\right) \tag{198}$$

の形で書けるとき($B(T)$ は温度の関数で，第2ビリアル係数と呼ばれる。理想気体では $B(T) = 0$),

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = \frac{nR}{V^2}\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right) \tag{199}$$

であるから,

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{nRT^2}{C_V V^2}\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)} \tag{200}$$

を得る(式(200)を得るためには, 式(195)に式(198)を直接適用する方が簡単であるが, 式(197)も有益な形をしているので上記のように導出した)。実在気体の第2ビリアル係数は温度とともに増加するから($(\mathrm{d}B/\mathrm{d}T) > 0$)，実在気体は，断熱自由膨張によって必ず冷却されることになる。

付録4-2. Joule–Thomson 膨張

Joule–Thomson 膨張もやはり断熱膨張であるが，断熱自由膨張と異なる点は，定エンタルピー変化($\mathrm{d}H = 0$)であるということである。H を T と p の関数とすると,

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0 \tag{201}$$

より,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{202}$$

となるから，これを変形して，Joule–Thomson 膨張での圧力変化にともなう温度変化を表す式として

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p} \tag{203}$$

が得られる(この式も，式(149)を利用すればすぐに得られる)。この $(\partial T/\partial p)_H$ は Joule–Thomson 係数(通常 μ と書かれる)と呼ばれている。Joule–Thomson 膨張では $\mathrm{d}p < 0$ であるから，Joule–Thomson 係数が正の場合，膨張によって冷却が起こる。理想気体の場合，式(203)の値は，式(99)により常に0となるから，Joule–Thomson 膨張しても温度は変わらない。

式(203)の第3式にある $(\partial H/\partial p)_T$ に式(95)を代入して，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \tag{204}$$

が得られるが，

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p \tag{205}$$

と書き換えることができるから，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p \tag{206}$$

が成立する。実在気体の状態方程式が式(198)の形で書ける場合には，

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p = \frac{nR}{p}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B}{V}\right)\right]_p \tag{207}$$

であるから，

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{nRT^2}{C_p p}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B}{V}\right)\right]_p} \tag{208}$$

を得る。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B}{V}\right)\right]_p = \frac{(\partial B/\partial T)_p V - B(\partial V/\partial T)_p}{V^2} \tag{209}$$

であるが，この値は条件次第で正にも負にもなるから，Joule–Thomson 係数(μ)は正負いずれもとりえて，気体が膨張で冷却されるか加温されるかは条件(温度，圧力)に左右される。$0 < \mu$ のときは，Joule–Thomson 膨張で冷却され，$\mu < 0$ のときは加熱される。ほとんどの気体は $0 < \mu$ であるが，1 atm の H_2は193 K 以上では $\mu < 0$ であるために，Joule–Thomson 膨張すると加温され，193 K 以下では冷却される(つまり，193 K でちょうど $\mu = 0$ となり，この温度を Joule–Thomson 逆転温度という)。

付録5. オマケ

付録5-1. 熱力学第2法則の理解における注意点

ほとんどのテキストにおいて，第2法則の主役であるエントロピーの概念導入は Carnot サイクルの効率の議論をもとにして行われる。このとき，「熱を100 %仕事に変換することはできない」あるいは「低温熱源から高温熱源に熱を移動することはできない」という表現がなされるが，このとき「循環過程(サイクル，あるいは熱機関)」という重要なキーワードを付けていない(または強調していない)成書が非常に多い[1]。たとえば，理想気体の定温可逆膨張の場合，$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = 0$ より $-\mathrm{d}w = \mathrm{d}q$ となり，可逆・不可逆にかかわらず系に流入した熱をすべて仕事に変えることができるから，熱と仕事の変換に関して表現と矛盾が生じているように見えることになる。第2法則は，「熱を100 %仕事に変換する以外なんら変化を生じないような循環過程はない」あるいは「低温熱源から高温熱源に熱を移動する以外なんら変化を生じない循環過程はない」ことが，不可逆過程の式(5)につながるのであり，循環過程でなければ，熱を100 %仕事に変換することは可能である。また，何の注釈もなく「エントロピーは出入りした熱量を温度で割ったものであるから $\mathrm{d}S = \mathrm{d}q/T$ である」とだけ書いている成書を(たまに)見かけることがあるが，このような表現は誤解を招くもとになる。

付録5-2. 演習問題を解くためのカギ

熱力学の演習として，気体の圧縮や膨張にともなう熱量，仕事，ΔU，ΔH，ΔS などを計算する問題を解くことが多いが，その際，注意すべきポイントを以下に挙げる。

まず，温度および熱・仕事に関して，

・仕事：$\mathrm{d}w = -p_{外}\mathrm{d}V$

・定温：理想気体であれば $\mathrm{d}U = 0$, $\mathrm{d}H = 0 \rightarrow\ \mathrm{d}q = -\mathrm{d}w$

・断熱：$\mathrm{d}q = 0 \rightarrow\ \mathrm{d}U = \mathrm{d}w$

次に，過程に関して，

・可逆：$p_{系} = p_{外} = p$，$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S$

・不可逆：$p_{系} \neq p_{外} = p$，$\mathrm{d}q < T\mathrm{d}S$

その他，

・断熱可逆：$pV^{\gamma} = \mathrm{const}$ (Poisson の式)[2]

・理想気体：$pV = nRT$，$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$，$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T$，$C_p - C_V = nR$

理想気体のエントロピー変化

$\mathrm{d}S = C_V\mathrm{d}\ln T + nR\mathrm{d}\ln V$ $(\leftarrow C_V\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \leftarrow \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V)$

$\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}\ln T - nR\mathrm{d}\ln p$ $(\leftarrow C_p\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \leftarrow \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p)$

以上を頭に入れておけば，問題を解くときに苦労することはないと思われる(しかし，原理の理解抜きに暗記しようとするのはよくない)。

---

[1] 文献3(p.83)はこの点を強調している。

[2] γ は熱容量比 C_p/C_V である。

付録6. Bridgman Tables

§3において熱力学的状態方程式を導出した際，たとえば，式(80)を得るために，式(71)からスタートし，Maxwell の式を用いて p, V, T を用いる表記に書き換えた。他3つの熱力学的状態方程式(式(91), (95), (103))も同様の手順で導出したが，熱力学的状態方程式の導出に限らず，一般に，ある熱力学関数を任意の熱力学関数で微分した結果を p, V, T を用いて表す必要があるとき，式(71)のような基本式から変形を始めるのはかなり面倒である[1]。実は，任意の熱力学関数の微分を，式(71) ~ (78)などの基本式の変形によらず非常に容易に(ほぼ一発で)得る“秘策”がある。その際，利用するものが Bridgman Tables と呼ばれる表である[2]。たとえば，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{210}$$

という微分を得るには，Bridgman Tables に掲載されている，

$$(\partial S)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{211}$$

と

$$(\partial p)_T = -1 \tag{212}$$

を用いて，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial S)_T}{(\partial p)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-1} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{213}$$

という単なる割り算により微分の結果を p, V, T の関係式として得ることができる(式(213)は Maxwell の式(78)である)。式(213)の右辺は V を微分する形になっているが，場合によっては p を微分した形が必要な場合もあるだろう[3]。その場合，**付録2**に示した循環恒等式(149)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \tag{214}$$

を使って式(213)を変形し，

---

[1] たとえば，$(\partial G/\partial U)_S$ を p, V, T で表す必要が生じたとき，どういう式から始めればよいか(筆者は)途方に暮れてしまう。

[2] Bridgman Table は1914年にアメリカの物理学者 Percy Williams Bridgman が発表した(文献5)。Bridgman は高圧物性物理の研究者であり，1946年に「超高圧装置の発明と，それによる高圧物理学に関する発見」の業績でノーベル物理学賞を受賞している。

[3] いずれが必要かは，物質の状態方程式(p-V-T 関係)がどういう式で与えられているかに依存する。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{215}$$

を得ることができるが，Bridgman Tables を用いると，もっと容易に(一瞬で)同じ結果が得られる。Bridgman が1914年に発表した表(文献5)は V を微分した形で結果を表したものであるが，必要とする式の形に応じて，David Keffer 氏(University of Tennessee, Department of Chemical Engineering)が web サイトに掲載している以下の3つの Bridgman Tables (文献6)を利用すると便利である。

[1] Pressure Explicit Equation of State and C_p (constant-pressure heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_p_cp.pdf)

[2] Pressure Explicit Equation of State and C_V (constant-volume heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_p_cv.pdf)

[3] Volume Explicit Equation of State and C_p (constant-pressure heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_v.pdf)

たとえば，表[1]の表題に書かれている Pressure Explicit Equation of State は，純粋物質の状態方程式が p を与える式として与えられている場合に適している表であり，微分の結果を p を微分した形で得たい場合に有用という意味である。上述した例で使用した式(211)および式(212)は表[3]に記されている[1]。式(210)の結果を p を微分した形で得るには，表[1]または表[2]を用いればよく，表[1](または[2])に記載されている

$$(\partial S)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{216}$$

と

$$(\partial p)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{217}$$

から，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial S)_T}{(\partial p)_T} = \frac{-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{218}$$

となり，一瞬で式(215)と同じ結果が得られる。

次に，本書で導出した熱力学的状態方程式を Bridgman Tables を用いて導出してみよう。

[1] 表[3]は Bridgman が1914年に発表したものと同じものである。

まず，“第1の”熱力学的状態方程式(80)は右辺が p の微分で与えられているから，表[1]または[2]を用いればよい(右辺に C_p あるいは C_V がないので表[1]と[2]のいずれを用いても同じである)。表[1](または[2])に掲載されている

$$(\partial U)_T = p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{219}$$

および

$$(\partial V)_T = -1 \tag{220}$$

から，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv \frac{(\partial U)_T}{(\partial T)_T} = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{-1} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{221}$$

により(やはり，一瞬で)式(80)が得られる。次に，“第2の”熱力学的状態方程式(91)は，右辺が V の微分であるから表[3]を用いて，

$$(\partial U)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{222}$$

および

$$(\partial p)_T = -1 \tag{223}$$

より，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial U)_T}{(\partial p)_T} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-1} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{224}$$

となり，式(91)が得られる。続いて，式(95)については表[3]を用いて，

$$(\partial H)_T = -V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{225}$$

および

$$(\partial p)_T = -1 \tag{226}$$

より，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial H)_T}{(\partial p)_T} = \frac{-V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-1} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{227}$$

となる。最後に，式(103)については表[1](または[2])を用いて，

$$(\partial H)_T = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{228}$$

および

$$(\partial V)_T = -1 \tag{229}$$

より，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \equiv \frac{(\partial H)_T}{(\partial V)_T} = \frac{-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{-1} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{230}$$

が得られる。

§6で Mayer の式の複数の導出手順を示す際に，(最終的には同じ結果が得られるものの)2つの独立変数を選ぶ際に迷いが生じることを示したが，以下で Bridgman Tables を用いて Mayer の式を導いてみよう。C_p と C_V を計算する必要があるが，まず，

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{231}$$

について表[1]または表[3]を用いると，両表は微分を C_p で表すための表なので，当然ながら，式(231)自身が得られるだけである。そこで，表[1](または[3])を用いて

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{232}$$

を計算しよう[1]。表[1]を用いると，

$$(\partial U)_V = C_p + \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{233}$$

および

$$(\partial T)_V = 1 \tag{234}$$

より，

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{(\partial U)_V}{(\partial T)_V} = C_p + \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{235}$$

となるから，$C_p - C_V$ を作ると，

[1] そうすれば，右辺に現れる C_p とで $C_p - C_V$ を作ることができるはずである。

$$C_p - C_V = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{236}$$

が得られる。式(236)に理想気体の状態方程式($pV = nRT$)を代入してもよいが，その前に少し式を整理しておこう。循環恒等式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \tag{237}$$

を変形した

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{238}$$

を式(236)に代入すると，

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{239}$$

となる。式(239)は式(144)とまったく同じ式であるから，理想気体であれば Mayer の関係式が成り立つことになる。C_Vを得る際，表[1]の代わりに表[3]を用いると，

$$(\partial U)_V = C_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \tag{240}$$

および

$$(\partial T)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{241}$$

より，

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{(\partial U)_V}{(\partial T)_V} = \frac{C_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_p + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{242}$$

これより， $C_p - C_V$ を作ると，

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{243}$$

が得られる。ここで循環恒等式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \tag{244}$$

より得られる

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{245}$$

を式(242)に代入すると，

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{246}$$

が得られ，これも式(239)と同じ式であるから，Mayer の関係式が得られる。当然ながら，式(231)の C_p を表すために表[2]を用いても Mayer の関係式が得られる。

さらに，**付録4**で示した式(195)および式(204)も Bridgman Tables を用いると容易に導くことができる。まず，式(195)については，表[2]を使って，

$$(\partial T)_U = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{247}$$

および

$$(\partial V)_U = -C_V \tag{248}$$

より，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \equiv \frac{(\partial T)_U}{(\partial V)_U} = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V - p}{C_V} \tag{249}$$

が得られる。式(204)については，表[3]を使って，

$$(\partial T)_H = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{250}$$

および

$$(\partial p)_H = -C_p \tag{251}$$

より，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \frac{(\partial T)_H}{(\partial p)_H} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \tag{252}$$

が得られる。

熱力学の解説には多くの数式が登場する。$(\partial A/\partial B)_C$ の A, B, C にあたる熱力学関数として，p, V, T, U, H, S, A, G の7つを考えると，$(\partial A/\partial B)_C$ 型の微分は $7\times6\times5 = 210$ 個存在するこ

とになる。そして，その210個の微分の間に成り立つ関係式の数は天文学的な数になる[1]。熱力学の講義において，膨大な数の数式(関係式)を示し，それらを暗記するよう指示する場合もあると聞くが，暗記できる数には限界があり，暗記しても永久に頭に残るわけではない[2]。膨大な数の数式を暗記させられた結果，初学者が「熱力学＝数学」あるいは「熱力学＝偏微分」という印象をもったり，熱力学を嫌悪する状態になる場合があるらしいが，それは非常に残念な事態である。式を暗記しなくても機械的に導出できるならば，その機械的な導出方法を習得した方がはるかに効率的である[3]。その意味で，Bridgman Tables は，熱力学における数学的な煩わしさを解消してくれる優れた“武器”であり，ある程度，熱力学を修得した段階で[4]その使用法をマスターすれば学習効率が向上すると思える。しかし，物理化学のテキストで Bridgman Tables を紹介しているテキストは(なぜか)ほとんどなく[5], Bridgman table を教授している講義もほとんど見かけない。

[1] 210個の微分の任意の3個の間に成り立つ関係式は ${}_{210}C_3 = (210 \times 209 \times 208)/3! = 1{,}521{,}521$ 個ある。150万個を超える式を暗記するのは不可能である。

[2] そもそも，暗記は学問ではない。

[3] 脳細胞を記憶(メモリ)に使うよりも思考(CPU)に利用した方が創造性や独創性が磨かれるであろう。

[4] 熱力学をはじめて学ぶとき，いきなり Bridgman Table を使うのは時期尚早であろう。

[5] 筆者が知る限り，文献4(p.46)のみである。

付録7. Helmholtz エネルギーと Gibbs エネルギーの本質

§1でGibbsエネルギーの中身はエネルギーよりむしろエントロピーに対応していると述べたことに関連して，本付録では Helmholtz エネルギーと Gibbs エネルギーの本質について考察してみよう。注目している閉鎖系に$\mathrm{d}q_{系}$の熱が出入りするとき[1]，系をとりまく外界(熱浴)にとっての熱の出入りは$\mathrm{d}q_{外} = -\mathrm{d}q_{系}$であるから，外界のエントロピー変化$\mathrm{d}S_{外}$は

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} \tag{253}$$

となる[2](T は外界の温度$T_{外}$[3])。<u>定容条件</u>で系に出入りする熱は系の内部エネルギー変化に対応する($\mathrm{d}q_{系} = \mathrm{d}U_{系}$)から，式(253)は

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -\frac{\mathrm{d}U_{系}}{T} \tag{254}$$

と書ける(式(254)の左の等号は定温条件, 右の等号は定温定容条件)。これに系のエントロピー変化$\mathrm{d}S_{系}$を加えると全体のエントロピー変化$\mathrm{d}S_{全}$となるから，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{外} + \mathrm{d}S_{系} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} = -\frac{\mathrm{d}U_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{255}$$

を得る。Clausius の不等式(式(6))

$$\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} \le \mathrm{d}S_{系} \tag{256}$$

より[4]，式(255)の第3式が

$$0 \le -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{257}$$

となるので，式(255)全体が0(可逆過程(平衡状態))または正値(不可逆過程(自発過程))であり，

$$0 \le \mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}U_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{258}$$

が成り立つ[5]。式(258)のうち，$0 \le \mathrm{d}S_{全}$は孤立系(定容断熱系)のエントロピー変化を表す式(27)である。また，式(258)の

$$0 \le -\frac{\mathrm{d}U_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \qquad (T,\ V\text{一定}) \tag{259}$$

---

[1] 系から外界に熱が流出する場合は$\mathrm{d}q_{系} < 0$で，外界から系に熱が流入する場合は$0 < \mathrm{d}q_{系}$である。

[2] 操作(過程)のはじめから終わりまで系の温度が変化しない定温過程を想定しているわけではなく，熱が$\mathrm{d}q$出入りする間，あるいはエントロピーが$\mathrm{d}S$変化する間は外界(熱浴)の温度がTであるという意味である。したがって，本付録の議論は温度が変化する過程(たとえば，定圧膨張など)にも適用できる。なお，物理量Xの変化ΔXは$\mathrm{d}X$を操作の経路に沿って積分すると得られる。

[3] 熱力学における**温度 T は外界(熱浴)の温度 $T_{外}$** であり，系の温度$T_{系}$は系が外界(温度 T)と平衡にあるときのみ$T_{系} = T$に決まる(重要)。系が外界と平衡にない場合(不可逆過程)には，系の温度は決められない。

[4] 繰り返しになるが，Clausius の不等式に表れる温度 T も外界(熱浴)の温度$T_{外}$であることに注意する。

[5] 具体的な操作(過程)での$\mathrm{d}S_{系}$，$\mathrm{d}S_{外}$，$\mathrm{d}S_{全}$の評価については**付録8**を参照。

を変形して得られる

$$\mathrm{d}U_{系} - T\mathrm{d}S_{系} \le 0 \qquad (T,\ V一定) \tag{260}$$

の左辺は定温条件での Helmholtz エネルギー変化 $\mathrm{d}A_{系}$ であるから，式(260)は式(17)

$$\mathrm{d}A_{系} \le 0 \qquad (T,\ V一定) \tag{261}$$

と同じものである。以上より，Clausius の不等式，孤立系でのエントロピー増大($0 \le \mathrm{d}S_{全}$)，定温定容条件での Helmholtz エネルギー減少($\mathrm{d}A_{系} \le 0$)は，形は違えどもすべて熱力学第2法則を表現していることがわかる。

式(253)も Clausius の不等式(式(256))も $\mathrm{d}q$ と $\mathrm{d}S$ の関係であるのに，式(253)に不等号がないことが疑問に思われるかもしれない[1]。式(253)について，「系から外界への熱の移動が可逆的な場合は」と記している成書があるが，式(253)は熱の移動が可逆的か不可逆的かには関係なく成り立つ等式である。理由を以下に記す。内部エネルギーの式

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V \tag{262}$$

について，定容条件($\mathrm{d}V = 0$)であれば，

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q \tag{263}$$

が成り立つ。内部エネルギーは状態関数であるから，$\mathrm{d}q$ が出入りする過程が可逆か不可逆化によらず，系でも外界でも定容条件での $\mathrm{d}q$ は $\mathrm{d}U$ に等しく[2]，

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q_{可逆} = \mathrm{d}q_{不可逆} \qquad (定容条件) \tag{264}$$

が成り立つ[3]。定圧条件の場合は，エンタルピーの式

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \mathrm{d}q + V\mathrm{d}p \tag{265}$$

に定圧条件($\mathrm{d}p = 0$)を課すと，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q \tag{266}$$

が成り立ち，エンタルピーも状態関数であるから，$\mathrm{d}q$ が出入りする過程が可逆か不可逆化によらず，系でも外界でも定圧条件での $\mathrm{d}q$ は $\mathrm{d}H$ に等しく，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q_{可逆} = \mathrm{d}q_{不可逆} \qquad (定圧条件) \tag{267}$$

が成り立つ。

系でも外界でも式(264)および式(267)が成り立つから，

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q_{可逆}}{T} = \frac{\mathrm{d}q_{不可逆}}{T} \tag{268}$$

となり，不等号がないので，Clausius の不等式(式(256))と矛盾するように見える。ここで注意すべきは，(式(256)について強調したように)式(268)においても，**温度 T は外界(熱浴)の温度 $T_{外}$** という点である。外界から系に熱 $\mathrm{d}q_{系}(>0)$ が流入するとき，$T_{系} \le T_{外}$ であるから(等号は可逆過程，

[1] 筆者が学生時代に抱いた疑問です。

[2] 可逆過程で出入りする熱と不可逆過程で出入りする熱の量が同じ，という意味ではなく，大きさが同じ $\mathrm{d}q$ であれば，可逆でも不可逆でも(定容条件で)出入りする $\mathrm{d}q$ は $\mathrm{d}U$ に等しい，という意味である。

[3] 定容という条件によって，本来，状態関数ではない熱が状態関数として扱えるようになったと解釈できる。

不等号は不可逆過程)[1],

$$0 < \mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_{系}} \geq \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_{外}} \tag{269}$$

となる[2]。逆に, 系から外界に熱$\mathrm{d}q_{系}$が放出されるときは(系を基準にするから$\mathrm{d}q_{系}(<0)$), $T_{系} \geq T_{外}$であるから(等号は可逆過程，不等号は不可逆過程),

$$0 > \mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_{系}} \geq \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_{外}} \tag{270}$$

となる[3]。一方，外界については，過程の可逆，不可逆によらず，常に

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T_{外}} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_{外}} \tag{271}$$

が成り立つ。したがって，式(269), (270), (271)をまとめると，

系

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系,\,可逆}}{T_{外}} \tag{272}$$

$$\mathrm{d}S_{系} > \frac{\mathrm{d}q_{系,\,不可逆}}{T_{外}} \tag{273}$$

外界

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q_{系,\,可逆}}{T_{外}} = -\frac{\mathrm{d}q_{系,\,不可逆}}{T_{外}} \tag{274}$$

となる。

次に，<u>定圧条件</u>の場合を考えよう[4]。定圧条件で系に出入りする熱は系のエンタルピー変化に対応する($\mathrm{d}q_{系} = \mathrm{d}H_{系}$)から，式(253)は

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -\frac{\mathrm{d}H_{系}}{T} \tag{275}$$

と書ける(式(275)の左の等号は定温条件，右の等号は定温定圧条件)。したがって，外界と系のエントロピー変化を合わせた全体のエントロピー変化は

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{外} + \mathrm{d}S_{系} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} = -\frac{\mathrm{d}H_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{276}$$

となる。(定容条件の場合と同様に)Clausius の不等式から

---

[1] 不可逆過程の場合，系の温度は決まらないが，外界から熱が流入する以上，$T_{系} < T_{外}$ であることは間違いない。

[2] たとえば，$\mathrm{d}q_{系} = +5\ \mathrm{kJ}$，$T_{系} = 250\ \mathrm{K}$，$T_{外} = 300\ \mathrm{K}$ のとき，

$$20\ \mathrm{J\,K^{-1}} = \mathrm{d}S_{系} = \mathrm{d}q_{系}/T_{系} > \mathrm{d}q_{系}/T_{外} = 17\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

である。

[3] たとえば，$\mathrm{d}q_{系} = -5\ \mathrm{kJ}$，$T_{系} = 300\ \mathrm{K}$，$T_{外} = 250\ \mathrm{K}$ のとき，

$$-17\ \mathrm{J\,K^{-1}} = \mathrm{d}S_{系} = \mathrm{d}q_{系}/T_{系} > \mathrm{d}q_{系}/T_{外} = -20\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

である。

[4] 展開は定容条件の場合とほぼ同じである。

$$0 \le -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{277}$$

が得られ，これを式(276)に適用すると，

$$0 \le \mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}H_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \tag{278}$$

が成り立つ。式(278)のうち，$0 \le \mathrm{d}S_{全}$ は断熱系(定圧断熱系)のエントロピー変化を表す式(27)である。また，式(278)の

$$0 \le -\frac{\mathrm{d}H_{系}}{T} + \mathrm{d}S_{系} \qquad (T, p \text{ 一定}) \tag{279}$$

を変形して得られる

$$\mathrm{d}H_{系} - T\mathrm{d}S_{系} \le 0 \qquad (T, p \text{ 一定}) \tag{280}$$

の左辺は定温条件での Gibbs エネルギー変化 $\mathrm{d}G_{系}$ であるから，式(280)は式(22)

$$\mathrm{d}G_{系} \le 0 \qquad (T, p \text{ 一定}) \tag{281}$$

と同じになる。以上より，Clausius の不等式，断熱系での全エントロピー増大($0 \le \mathrm{d}S_{全}$)，定温定圧条件での Gibbs エネルギー減少($\mathrm{d}G_{系} \le 0$)はすべて熱力学第2法則を表現しているといえる。

次に，§2で議論した有効仕事と熱の関係を見てみよう。熱力学第1法則(エネルギー保存則)は式(1)

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \tag{282}$$

で表されるが，仕事には体積仕事($-p\mathrm{d}V$)と有効仕事($\mathrm{d}w'$)があるので，

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V + \mathrm{d}w' \tag{283}$$

と書ける。少し変形して，

$$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w' \tag{284}$$

とすると，左辺は定圧条件での $\mathrm{d}H$ であるから，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w' \tag{285}$$

が成り立つ。有効仕事をする典型例は電池である[1]。電池を使っていろいろなものを動かせるのは，電池が電荷(電子)を移動させる仕事をするからである。式(285)は，電池の中で進行する化学反応の反応熱(エンタルピー変化) $\mathrm{d}H < 0$ の一部がすべて熱 $\mathrm{d}q < 0$ として放出されず，熱と有効仕事 $\mathrm{d}w' < 0$ に使われていることを表している(以降，系の物理量については添字「系」を省略する)。発生した熱を受け取る外界のエントロピー変化(増大)は

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}q}{T} \tag{286}$$

[1] 電池等の有効仕事に関係する熱力学量の関係については**付録9**を参照。

であるから，式(285)と式(286)より，

$$\mathrm{d}S_{外} = -\frac{\mathrm{d}H - \mathrm{d}w'}{T} \tag{287}$$

が得られる。式(287)の両辺に系のエントロピー変化$\mathrm{d}S$を追加すると，全体のエントロピー変化$\mathrm{d}S_{全}$となる。

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{外} + \mathrm{d}S = -\frac{\mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - \mathrm{d}w'}{T} \tag{288}$$

右辺に定温条件の式$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S$を適用すると[1]，

$$\mathrm{d}S_{全} = -\frac{\mathrm{d}G - \mathrm{d}w'}{T} \tag{289}$$

となる。$0 \le \mathrm{d}S_{全体}$であるから，式(289)より，反応が進行するためには$\mathrm{d}G < \mathrm{d}w'$でなければならない。$\mathrm{d}w'$自体は負であるから，有効仕事の大きさ$-\mathrm{d}w'$について，

$$0 < -\mathrm{d}w' \le -\mathrm{d}G \tag{290}$$

が得られる(式(47)と同じ)。したがって，「電池から取り出せる(電気的な)有効仕事$0 < -\mathrm{d}w'$の最大値は$-\mathrm{d}G$である」ことがわかり，言い換えると，「電池から$-\mathrm{d}G$以上の仕事は取り出せない」となる。また，熱については，式(285)から得られる$-\mathrm{d}w' = -\mathrm{d}H + \mathrm{d}q$を式(290)に代入した

$$-\mathrm{d}H + \mathrm{d}q \le -\mathrm{d}G \tag{291}$$

に$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S$を適用して，

$$-\mathrm{d}H + \mathrm{d}q \le -(\mathrm{d}H - T\mathrm{d}S) \tag{292}$$

より，

$$\mathrm{d}q \le T\mathrm{d}S \tag{293}$$

が得られる[2]。$\mathrm{d}q$自体は負(発熱)であるから，電池から外への発熱の大きさ$0 < -\mathrm{d}q$について，

$$-T\mathrm{d}S \le -\mathrm{d}q \tag{294}$$

が成り立ち，「電池から仕事を取り出しているときの発熱$0 < -\mathrm{d}q$の最小値は$-T\mathrm{d}S$である」といえる。言い換えれば，「電池の発熱は$-T\mathrm{d}S$以下には抑えられない」となる。

濃淡電池の場合，$\mathrm{d}H = 0$であるから[3]$\mathrm{d}G = -T\mathrm{d}S$であり，式(285)より$\mathrm{d}q + \mathrm{d}w' = 0$となる。(有効)仕事を取り出すには$\mathrm{d}w' < 0$でなければならないから$0 < \mathrm{d}q$(吸熱)である。式(293)は常に成り立つ(熱力学第2法則)ので，$0 < -\mathrm{d}w' = \mathrm{d}q < T\mathrm{d}S = -\mathrm{d}G$となり，「仕事を取り出すための吸熱量は$T\mathrm{d}S$より大きくはできない」といえる(式(290)も成り立っている)。反応が

---

[1] 有効仕事がある場合，$-T\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}G - \mathrm{d}w'$となるので$-T\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}G$ではないが，$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S$は成り立つ。

[2] ここまで手間をかけなくてもよかったが，第2法則の基本式であるClausiusの不等式が得られているので安堵。

[3] 電池のセル中のイオン濃度が変化するので，希釈熱等によるわずかなエンタルピー変化がありうるが，通常，非常に小さいので無視してよい。

進行して $\mathrm{d}S$ が徐々に減少すると，$\mathrm{d}q = -\mathrm{d}w'$ も減少し，2つのセルの濃度が等しくなると電池電位がゼロになる。

なお，濃淡電池の $\Delta H = 0$ を「熱の出入りがない」という意味に解釈し，「熱の出入りはないが，$-\Delta G$ の一部が有効仕事 $-w'$ として使われる」と解釈するのは誤りである。$-\Delta G$ はあくまで，系(濃度の異なる2つの溶液)から取り出しうる有効仕事の上限値を示すのみで(式(290))，$-\Delta G$ (の一部)が有効仕事に変換されるわけではない[1]。系に電極を取り付けて導線で接続することによって，系が外界から吸収した熱($0 < q$)が有効仕事($0 < -w'$)に変換される結果，電池として動作するのである。系の始状態と終状態が決まれば(過程(方法)によらず) $-\Delta G$ も決まるが，そこから取り出せる有効仕事の大きさは，取り出す方法(工夫)に依存して変わる。類似例は浸透圧による仕事である。濃度が異なる2つの溶液が混ざり合って全体が均一濃度になるまでの $-\Delta G$ は，(G が物理量であるから)混ざり方によらず同じである。2つの溶液を板で仕切り，その板を取りはずした場合は，溶液が混ざるだけで仕事は取り出せないから，$\Delta H = 0$，$\Delta G = -T\Delta S$，$q = 0$，$w' = 0$ である。しかし，仕切り板の代わりに可動式の半透膜を用いれば，系は外界から熱を吸収し半透膜を動かす仕事をするから，$\Delta H = 0$，$\Delta G = -T\Delta S$，$q > 0$，$w' < 0$ となる。半透膜で仕切るという方法(工夫)によって，系が吸収した熱が仕事に変換されるという仕組みである。浸透圧を「エントロピーによる力」と表現することがあるが，エントロピー自体が有効仕事に変換されるわけではない。

[1] 濃淡電池の電池電位が反応エントロピーを反映するので，「濃淡電池の駆動力はエントロピーである」と表現することがあるが，$-\mathrm{d}G$ や $T\mathrm{d}S$ (の一部)が有効仕事 $-\mathrm{d}w'$ に変換されるわけではない。

付録8. 可逆過程での系と外界と全体のエントロピー変化

理想気体に関する可逆過程での，系と外界と全体のエントロピー変化を確認しよう。

定温可逆膨張(または圧縮)

熱力学第1法則の式

$$\mathrm{d}U_{系} = \mathrm{d}q_{系} + \mathrm{d}w_{系} = \mathrm{d}q_{系} - p_{外}\mathrm{d}V_{系} \tag{295}$$

に定温条件($T_{系} = T_{外} = T_0$)を適用すると，$\mathrm{d}U_{系} = C_V\mathrm{d}T = 0$ であるから[1]，

$$\mathrm{d}q_{系} = -\mathrm{d}w_{系} = p_{外}\mathrm{d}V_{系} \tag{296}$$

となる。可逆過程($p_{系} = p_{外} = p$)の場合，Clausius の不等式(の等号)より，

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_0} = \frac{p}{T_0}\mathrm{d}V_{系} = nR\mathrm{d}\ln V_{系} \tag{297}$$

である($p = nRT_0/V_{系}$ を適用)。外界については，式(253)より，

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T_0} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T_0} = -\frac{p}{T_0}\mathrm{d}V_{系} = -nR\mathrm{d}\ln V_{系} \tag{298}$$

が成り立つ。したがって，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} = 0 \tag{299}$$

となり，確かに可逆である。定温可逆膨張(または圧縮)では，系のエントロピーは式(297)に従って増加(または減少)するが(系の体積が $V_0 \to V_1$ と変化した場合，$\Delta S_{系} = nR\ln(V_1/V_0)$)，外界で系と同じ大きさで逆符号のエントロピー変化があるから($\Delta S_{外} = -\Delta S_{系}$)，外界を含めた全体のエントロピー変化($\Delta S_{全} = \Delta S_{系} + \Delta S_{外}$)は0となる。

定圧可逆膨張(または圧縮)[2]

定圧可逆条件($p_{系} = p_{外} = p_0$)を

$$\mathrm{d}U_{系} = \mathrm{d}q_{系} + \mathrm{d}w_{系} = \mathrm{d}q_{系} - p_{外}\mathrm{d}V_{系} \tag{300}$$

に適用すると，

$$\mathrm{d}q_{系} = C_V\mathrm{d}T + p_0\mathrm{d}V_{系} \tag{301}$$

となる。可逆過程であるから，Clausius の不等式(の等号)より，

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{p_0}{T}\mathrm{d}V_{系} \tag{302}\text{-}1$$

$$= C_V\mathrm{d}\ln T + nR\mathrm{d}\ln T \tag{302}\text{-}2$$

---

[1] 理想気体については，定容条件でなくても $\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$ が成り立つ。ここで，C_V は定容モル熱容量ではなく，物質量 n の定容熱容量である。

[2] 「定圧過程」は系自身の圧が一定という意味ではなく，外圧が一定であることを意味する。

$$= C_p \mathrm{d}\ln T \tag{302)-3}$$

が得られる($p_0 \mathrm{d}V_{系} = nR\mathrm{d}T$ および $C_p = C_V + nR$ を適用)。外界については，式(253)より，

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -C_p \mathrm{d}\ln T \tag{303}$$

が成り立つ。したがって，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} = 0 \tag{304}$$

となり，確かに可逆である。定圧可逆膨張(または圧縮)では，系のエントロピーは式(302)-3に従って増加(減少)するが(系の温度が $T_0 \rightarrow T_1$ と変化した場合， $\Delta S_{系} = C_p \ln(T_1/T_0)$)，外界で系と同じ大きさで逆符号のエントロピー変化があるから，外界を含めた全体のエントロピーは変化しない。なお，式(302)はエンタルピー変化を用いても導くことができる。定圧条件でのエンタルピー変化は

$$\mathrm{d}H_{系} = \mathrm{d}U_{系} + p_0 \mathrm{d}V_{系} \tag{305)-1}$$

$$= \mathrm{d}q_{系} - p_0 \mathrm{d}V_{系} + p_0 \mathrm{d}V_{系} = \mathrm{d}q_{系} \tag{305)-2}$$

であり， $\mathrm{d}H_{系} = C_p \mathrm{d}T$ より，

$$\mathrm{d}q_{系} = C_p \mathrm{d}T \tag{306}$$

となる。Clausius の不等式(の等号)より，(302)と同じ

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T = C_p \mathrm{d}\ln T \tag{307}$$

が得られる。

定容可逆昇温(または降温)

定容条件($\mathrm{d}V_{系} = 0$)を

$$\mathrm{d}U_{系} = \mathrm{d}q_{系} + \mathrm{d}w_{系} = \mathrm{d}q_{系} - p_{外}\mathrm{d}V_{系} \tag{308}$$

に適用すると，

$$\mathrm{d}q_{系} = \mathrm{d}U_{系} = C_V \mathrm{d}T \tag{309}$$

となる。可逆過程であるから，Clausius の不等式(の等号)より，

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}\ln T \tag{310}$$

である。外界については，式(253)より，

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = -C_V \mathrm{d}\ln T \tag{311}$$

が成り立つ。したがって，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} = 0 \tag{312}$$

となり，確かに可逆である。定容可逆昇温(または降温)では，系のエントロピーは式(310)に従って上昇(または下降)するが(系の温度が $T_0 \to T_1$ と変化した場合，$\Delta S_{系} = C_V \ln(T_1/T_0)$)，外界で系と同じ大きさで逆符号のエントロピー変化があるから($\Delta S_{外} = -\Delta S_{系}$)，外界を含めた全体のエントロピー変化は0となる。

断熱可逆膨張(または圧縮)

断熱条件は $\mathrm{d}q_{系} = -\mathrm{d}q_{外} = 0$ であるから，系については Clausius の不等式(の等号)より，

$$\mathrm{d}S_{系} = \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} = 0 \tag{313}$$

であり，外界については

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = 0 \tag{314}$$

となるから，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} = 0 \tag{315}$$

を得る(あっけない)。

以上より，すべての可逆過程において，系に生じたエントロピー変化 $\mathrm{d}S_{系}$ の逆符号に相当するエントロピー変化が必ず外界で生じており($\mathrm{d}S_{外} = -\mathrm{d}S_{系}$)，相殺することにより $\mathrm{d}S_{全} = 0$ となっている。

不可逆過程では，Clausius の不等式より

$$\mathrm{d}S_{系} > \frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} \tag{316}$$

となるが，外界については，式(253)より

$$\mathrm{d}S_{外} = \frac{\mathrm{d}q_{外}}{T} = -\frac{\mathrm{d}q_{系}}{T} \tag{317}$$

であるから，必ず，

$$\mathrm{d}S_{全} = \mathrm{d}S_{系} + \mathrm{d}S_{外} > 0 \tag{318}$$

となる。不可逆過程での系のエントロピー変化は，式(297), (302), (309), (313)がすべて不等式になるので，そのままエントロピー変化を計算することができない。しかし，上述したように，エントロピーは状態関数であるから，不可逆過程と同じ始状態と終状態を実現する可逆過程を考案し[1]，その経路に沿ってエントロピー変化を計算すればよい。熱力学第1法則

[1] 実際には，可逆過程を具体的に考案しなくても，不可逆過程の始状態と終状態を実現する可逆過程が考案できたという前提で計算すればよい。

の式

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \tag{319}$$

は，理想気体と可逆という条件を課せば，

$$\mathrm{C}_V \mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{320}$$

と書けるから，これを変形して，

$$\mathrm{d}S = \mathrm{C}_V \mathrm{d}\ln T + nR\mathrm{d}\ln V \tag{320}$$

が得られる(**付録5**で示した式)。エントロピーは状態関数であるから，過程が可逆でも不可逆でも，操作により系が$(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)$と変化した場合は，

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \tag{321}$$

により計算することができる。定温条件では$T_0 = T_1$，定容条件では$V_0 = V_1$とすればよい。

また，エンタルピー変化にもとづくと，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{322}\text{-}1$$

$$= \mathrm{d}q + V\mathrm{d}p \tag{322}\text{-}2$$

であるから，ここでも理想気体と可逆という条件を課せば，

$$\mathrm{C}_p \mathrm{d}T = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{323}$$

となり，これを変形すると，

$$\mathrm{d}S = C_p \mathrm{d}\ln T - nR\mathrm{d}\ln p \tag{324}$$

が得られる(これも**付録5**で示した式である)。過程が可逆でも不可逆でも，操作により系が$(T_0, p_0) \rightarrow (T_1, p_1)$と変化した場合は，

$$\Delta S = \mathrm{C}_p \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - nR\ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right) \tag{325}$$

によりエントロピー変化を計算することができる。式(325)については，定温条件では$T_0 = T_1$，定圧条件では$p_0 = p_1$とすればよい。

式(321)と式(325)が異なる式に見えるが，$p_0V_0 = nRT_0$と$p_1V_1 = nRT_1$から得られる

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{p_0T_1}{p_1T_0} \tag{326}$$

を式(321)に代入すると，

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{T_1p_0}{T_0p_1}\right) \tag{327}\text{-}1$$

$$= C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{p_0}{p_1}\right) \qquad (327)\text{-}2$$

$$= C_p \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - nR\ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right) \qquad (327)\text{-}3$$

となり，式(325)が得られるから，式(321)と式(325)は同じものである。

付録9. 有効仕事の熱力学(典型例：燃料電池)

付録7の終盤で示したように，電池についてよく耳にする「電池から $-\Delta G$ 以上の(有効)仕事は取り出せない」や「電池の発熱は $-T\Delta S$ 以下には抑えられない」という制約を式的に表現することは比較的容易である。しかし，これらの表現は，$-\Delta G$ の一部が仕事に変換されるという誤った解釈や，$-T\Delta S$ という物理量自身が熱であるという誤解を招きがちである。電池による仕事の起源は，多くの場合，化学反応の $-\Delta H$ であり，電池という系に出入りする熱は q である。本付録では，文献8の解説を参考にして[1]，電池に限らず，化学反応に関係する ΔH，$T\Delta S$，ΔG，q，$T\Delta S_{外}$ と有効仕事 w' の関係を図式により(直観的に)理解することを目指す[2]。電池を使用すると徐々に出力電位が下がるから，電池にかかわる(すべてではないが)多くの物理量が時々刻々変化する。単位として J をもつ ΔH，$T\Delta S$，ΔG，q，w'，$T\Delta S_{外}$ は反応開始からある時刻までの変化(差＝積分値[3])を表す量であり，任意の時刻の瞬間値ではない。化学反応の進度は反応進行度で表されるから，物理量 X の微係数 $\partial X/\partial\xi$，つまり，$\Delta_{\mathrm{r}}X$ を用いれば，特定の時刻(＝特定の反応進行度)での化学反応の状態を記述することができる。$\Delta_{\mathrm{r}}X$ の単位は $\mathrm{J\ mol^{-1}}$ であり，これを単位のまま読み替えると「$1\ \mathrm{mol}(=6.02\times10^{23})$回反応が進行する際の X の変化」となるが，実際に1 mol 回反応させる状況を考えているわけではなく[4]，「単位反応進行度あたりの X の変化」という反応進行度1点での物理量 X の勾配(傾き，微係数)が $\Delta_{\mathrm{r}}X$ である。したがって，本付録では $\Delta_{\mathrm{r}}H$，$T\Delta_{\mathrm{r}}S$，$\Delta_{\mathrm{r}}G$ を用いる。q および w' について，$\Delta_{\mathrm{r}}q$ および $\Delta_{\mathrm{r}}w'$ という表記ではわかりにくいので，$\bar{q}$ および $\bar{w}'$ で表す(したがって，$\bar{q}=\partial q/\partial\xi$ および $\bar{w}'=\partial w'/\partial\xi$ である)。

はじめに，化学反応系から有効仕事を取り出すことなく，定温定圧で反応($\Delta_{\mathrm{r}}H<0$)がただ進行している状況を考えよう[5]。$\Delta_{\mathrm{r}}S$ の符号は反応によって異なるので，正・負いずれもありうるが，常に

$$\Delta_{\mathrm{r}}G=\Delta_{\mathrm{r}}H-T\Delta_{\mathrm{r}}S \tag{328}$$

が成り立つから，$\Delta_{\mathrm{r}}S<0$ および $\Delta_{\mathrm{r}}S>0$ それぞれの場合を図示すると，図1および図2となる。図中の下向き矢印は対応する物理量が負であることを示している(正の場合は上向き矢印)。理想系の場合，$\Delta_{\mathrm{r}}H$ は反応式で決まり組成によらないから，反応中でも大きさ(長さ)は一定である[6]。一方，$\Delta_{\mathrm{r}}G$ と $T\Delta_{\mathrm{r}}S$ は式(328)を満たしながら反応の進行にともなって大きさを変える。

次に，系(＝化学反応系)と外界の間での熱のやりとりを考えよう。図1, 2は系自身の状態を表しているが，系と外界との熱のやりとりは表していない。今は，ただ発熱反応が進行する状況を考えているから，反応熱に相当する熱が系から外界に放出される。つまり，

---

[1] 本付録は文献8を読むための参考書という位置付けです。

[2] 系のエントロピーには添字を付けず ΔS と表す。また，仕事全般は w で表し，有効仕事を w' で表す。

[3] $\Delta X=\int_0^{\xi}\left(\frac{\partial X}{\partial\xi'}\right)\mathrm{d}\xi'=\int_0^{\xi}\Delta_{\mathrm{r}}X\,\mathrm{d}\xi'$ である(ξ は反応進行度)。

[4] ある時刻の車の速度(時速)は，実際に1時間走って移動した距離ではなく，たとえば，60 km/h という速度は，1秒間に16.7 m 移動する状況を，単位時間(h)あたりの移動距離が60 km であると表現している。

[5] たとえば，物質をただ燃やすだけの燃焼反応を考えればよい。

[6] $\Delta_{\mathrm{r}}H=\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ}$ (単位はいずれも $\mathrm{J\ mol^{-1}}$)と考えてよい。

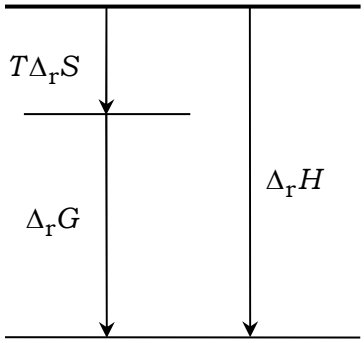

図1．$T\Delta_rS$，Δ_rH，Δ_rG の関係($\Delta_rS<0$)

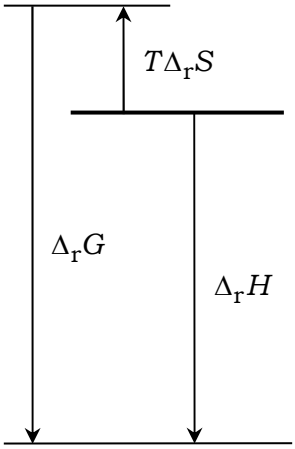

図2．$T\Delta_rS$，Δ_rH，Δ_rG の関係($\Delta_rS>0$)

$\bar{q}=\Delta_rH<0$ であるから，$\Delta_rS<0$ の場合は図3のようになる。系と外界がやりとりする熱 $\bar{q}$ と外界のエントロピー $\Delta_rS_{外}$ の間に常に成り立つ関係[1],

$$\bar{q}=-T\Delta_rS_{外} \tag{329}$$

を示したのが図3の $T\Delta_rS_{外}$ の矢印である。系の反応エントロピーと外界の反応エントロピーの和

$$\Delta_rS_{全}=\Delta_rS+\Delta_rS_{外} \tag{330}$$

が正であれば自発過程が(不可逆的に)進行するから，図3は自発的に反応が進行している状況を表している[2]。反応商が Q であるとき，反応エントロピーは

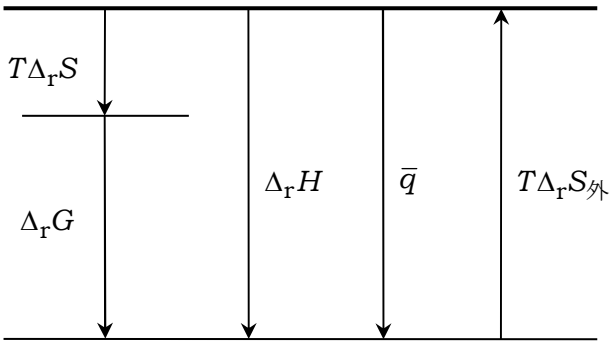

図3．$T\Delta_rS$，Δ_rH，Δ_rG，$\bar{q}$，$T\Delta_rS_{外}$ の関係

[1] 熱の出入りが可逆的でも不可逆的でも成立する(文献9参照)。

[2] $\Delta_rG=-T\Delta_rS_{全}$ であるから，$\Delta_rS_{全}>0$ であれば $\Delta_rG<0$ であり，反応 Gibbs エネルギーが負という意味でも(正反応が)自発過程として進行している。ただし，有効仕事がある場合，$\Delta_rG=-T\Delta_rS_{全}$ は成り立たない(後述)。

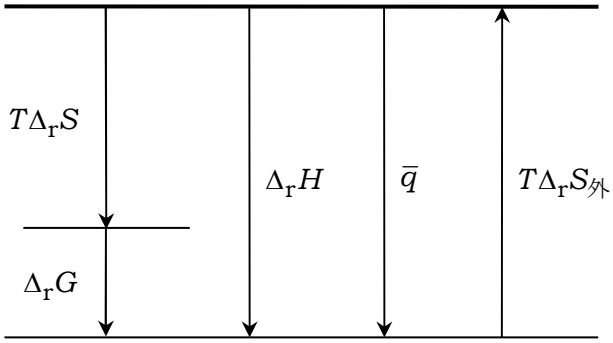

図4．$T\Delta_rS$，Δ_rH，Δ_rG，$\bar{q}$，$T\Delta_rS_{外}$ の関係

$$\Delta_rS = \Delta_rS^\circ - R\ln Q \tag{331}$$

と表されるから[1](Δ_rS° は標準反応エントロピー), 反応の進行にともなって Q が増大すると[2], 図3の $T\Delta_rS < 0$ の矢印は下向きに伸び，それにともなって $\Delta_rG < 0$ の矢印は短くなり，図4の状態になる(Δ_rH の矢印の長さは変わらない)。電池の場合，Δ_rG と電池電位の関係は Nernst の式

$$E = -\frac{\Delta_rG}{nF} \tag{332}$$

で表されるから(E は電池電位(V = J C^{-1})，n はイオンが授受する電子数，F は Faraday 定数(C mol^{-1})，$\Delta_rG < 0$ の矢印が短くなることは電池電位の低下(電池の消耗)に対応する。図4の状況でも $\Delta_rS_{全} > 0$ であるから，反応は自発的に進行する。さらに反応が進行し，ついに $T\Delta_rS$ の矢印が伸び切ると $\Delta_rG = 0$ となり[3]($\Delta_rS_{全} = 0$ となる)，系は平衡に到達する。$\Delta_rG = 0$ となっても，$\Delta_rH < 0$ ($\bar{q} < 0$)であるから系は発熱を続ける，と考えてはならない。$\Delta_rH < 0$ および $\bar{q} < 0$ は，反応が正方向に1 mol 回進行すれば，反応系のエンタルピーが(1 mol)×Δ_rH 変化し，系から(1 mol)×$\bar{q}$ の熱が放出しうることを示しているだけであり，$\Delta_rG = 0$ となって反応が停止すれば，系のエンタルピーの変化も熱の放出も停止する。

次に，反応系に有効仕事をさせる場合を考える。ここで，反応系が有効仕事を「する」と書かず，反応系に有効仕事を「させる」と表現したのには理由がある。有効仕事の大小は反応系特有のものではなく，人間が反応系のエネルギーをどのように利用するかに依存する。つまり，有効仕事は人間が反応系に「させる」ものであり，反応系が自発的に「する」有効仕事を人間が利用するわけではない。したがって，同じ反応系でも取り扱い方(＝工夫)次第で有効仕事の大きさは変わる[4]。つづいて，有効仕事について成り立つ関係を導出しよう。

エネルギー保存則により，

---

[1] 文献9の付録9参照。

[2] $Q < K^\circ$ の間は正反応が進行し，$Q = K^\circ$ で平衡に至る(K° は標準平衡定数)。

[3] 電池電位が0 V になった，いわゆる“電池切れ”の状態である。

[4] 有効仕事の引き出し方を具体的に検討・考案するのは science よりも technology の課題である。

$$\Delta_r U = \bar{q} + \bar{w} \tag{333}$$

が成り立つ。仕事には体積仕事 $\bar{w}_{体積}$ と有効仕事 $\bar{w}'$ があるから，

$$\Delta_r U = \bar{q} + \bar{w}_{体積} + \bar{w}' \tag{334}$$

となるが，定圧条件では

$$\bar{w}_{体積} = -p\Delta_r V \tag{335}$$

であるから，式(334)は

$$\Delta_r U = \bar{q} - p\Delta_r V + \bar{w}' \tag{336}$$

と書ける。ここで，式(336)に

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta_r V \tag{337}$$

を適用すると，

$$\boxed{\Delta_r H = \bar{q} + \bar{w}'} \tag{338}$$

が得られる。式(338)は定温定圧条件での有効仕事を考える際の重要基本式であり，化学反応のエネルギー $\Delta_r H$ の一部が有効仕事 $\bar{w}'$ に使われ，残りが熱 $\bar{q}$ に変わることを示している。また，式(338)は，本付録の冒頭で述べた，有効仕事 $\bar{w}'$ の起源は $\Delta_r G$ ではなく $\Delta_r H$ であること，および熱 $\bar{q}$ の起源も $\Delta_r H$ であることを示している。また，「発熱」「吸熱」という用語の使い方に注意する必要がある。有効仕事がない場合は $\Delta_r H = \bar{q}$ であるから， $\Delta_r H = \bar{q} < 0$ を発熱と呼び， $\Delta_r H = \bar{q} > 0$ を吸熱と呼べるが， $\bar{w}' \neq 0$ の場合， $\bar{w}'$ の符号と大きさ次第で「$\Delta_r H < 0$, $\bar{q} > 0$ 」や「$\Delta_r H > 0$, $\bar{q} < 0$ 」のケースが生じる。これらの場合，「発熱」「吸熱」を決めるのは $\bar{q}$ であるから，前者は吸熱，後者は発熱である。

有効仕事を最大限利用するには $\bar{q} = 0$, つまり， $\Delta_r H = \bar{w}'$ を実現したいが，それが可能かどうか調べよう。式(338)の関係を図3に加えたものが図5である。なお，常に成り立つ式(329)

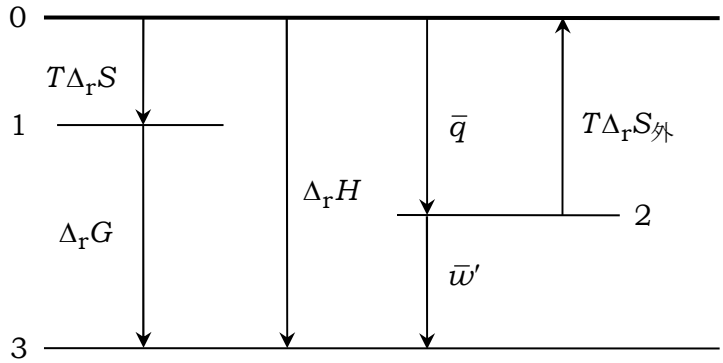

図5. 有効仕事 $\bar{w}'$ がある場合の物理量の関係

も図に反映されている。ここですべての熱力学量が出揃ったので，それぞれの物理量が従うべき条件(図を描く際に守るべきルール)を確認しておく。

・基準線(太線)を0とする
・$T\Delta_{\mathrm{r}}S$　：$0 \rightarrow 1$
・$\Delta_{\mathrm{r}}H$　：$0 \rightarrow 3$
・$\Delta_{\mathrm{r}}G$　：$1 \rightarrow 3$ $(\Delta_{\mathrm{r}}G = \Delta_{\mathrm{r}}H - T\Delta_{\mathrm{r}}S)$
・$\bar{q}$　：$0 \rightarrow 2$
・$\bar{w}'$　：$2 \rightarrow 3$ $(\Delta_{\mathrm{r}}H = \bar{q} + \bar{w})$
・$T\Delta_{\mathrm{r}}S_{外}$　：$2 \rightarrow 0$ $(\bar{q} = -T\Delta_{\mathrm{r}}S_{外})$

図5から，次の重要な条件を読み取ることができる。

2の高さを上げれば有効仕事が大きくなるが，2が1より高くなると，
$\Delta_{\mathrm{r}}S_{全} < 0$ となり反応が自発的に進行しない。
↓
2は1より高くできない。

上記の条件にもとづいて次の結論が得られる。

$(\Delta_{\mathrm{r}}G < 0$ の場合)
有効仕事の大きさ $-\bar{w}'$ の最大値は $-\Delta_{\mathrm{r}}G$ である。$(-\bar{w}' \leq -\Delta_{\mathrm{r}}G)$
| |
発熱の大きさ $-\bar{q}$ は $-T\Delta_{\mathrm{r}}S$ より小さくできない。$(-\bar{q} \geq -T\Delta_{\mathrm{r}}S)$

したがって，$\Delta_{\mathrm{r}}H = \bar{w}'$ (反応のエネルギーを100 %有効仕事として利用すること)は実現不可能である。

次に，有効仕事を限界まで大きくした状態，つまり，1と2の高さが一致した状況(図6)を考える。図6は $\Delta_{\mathrm{r}}S_{全} = 0$，つまり，自発過程が進行しない平衡状態，言い換えれば「可逆」な状況である(可逆過程であれば，$-\bar{w}' = -\Delta_{\mathrm{r}}G$ と同時に $-\bar{q} = -T\Delta_{\mathrm{r}}S$ が成り立つ)。図6から，可逆過程であっても反応エンタルピー $-\Delta_{\mathrm{r}}H$ をすべて有効仕事 $-\bar{w}'$ として利用することはできず，$-T\Delta_{\mathrm{r}}S$ に等しい大きさの熱 $-\bar{q}$ が発生することがわかる[1]。可逆過程は平衡状態なので，完全な可逆過程として反応を進行させることはできないが，大きな有効仕事を生み出すには可逆過程にできる限り近づけなければならない。しかし，可逆過程に近づけるには，圧力や温度の差がほとんど生じないようゆっくりと操作しなればならず(準静的)，電池の場合には，

[1] 燃料電池の場合，最大熱効率は $-\bar{w}'/-\Delta_{\mathrm{r}}H = \Delta_{\mathrm{r}}G/\Delta_{\mathrm{r}}H$ と定義される。実際の計算では，標準状態を用いて，$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\circ}/\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ}$ により計算する。

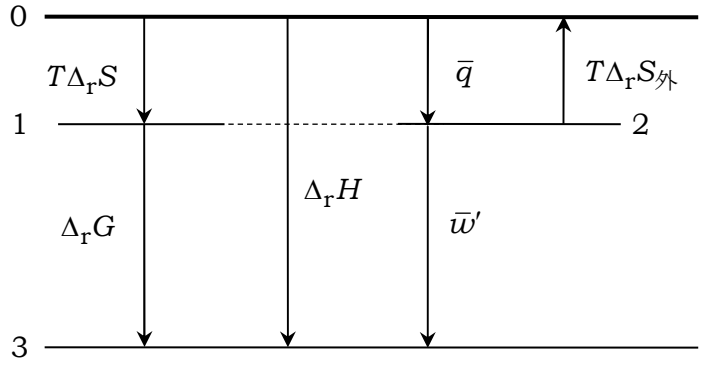

図6. 最大有効仕事での物理量の関係(可逆過程)

電流値を極力抑えなければならない。可逆過程は発熱が抑えられるという意味でエネルギー「効率」は高いが，仕事の「能力」は低い[1]。

図6の「可逆過程」に対して，図5は「不可逆過程」であり，図5の発熱 $-\bar{q}$ が図6の発熱よりも大きいのは，不可逆であることが原因である。図7は図5と同じものであるが，不可逆であることにより増大した発熱を $-\bar{q}'$ として明示してある。したがって，次式

$$-\bar{q} = -T\Delta_r S(\text{可逆}) - \bar{q}'(\text{不可逆}) \tag{339}$$

が成り立つ。電池や内燃機関について「化学反応のエネルギーをすべて仕事に変換することはできず，必ず熱になってしまう部分がある」と表現することがあるが，その熱には，最大の効率を実現する可逆過程でも生じる熱(大きさが $-T\Delta_r S$ に等しい)と不可逆過程であるために生じる熱 $-\bar{q}'$ の2種類がある。式(339)で可逆過程の場合に成り立つ式 $-\bar{q} = -T\Delta_r S$ を見て，$-T\Delta_r S$ という物理量が発熱自身であると解釈しがちであるが，発熱 $-\bar{q}$ の起源は $-\Delta_r H$ である。同様に，可逆過程で成り立つ $-\bar{w}' = -\Delta_r G$ により，$-\Delta_r G$ 自身やその一部が有効仕事に対応すると解釈しがちであるが，有効仕事 $-\bar{w}'$ の起源も $-\Delta_r H$ である。$-\Delta_r G$ は(ある反応進行

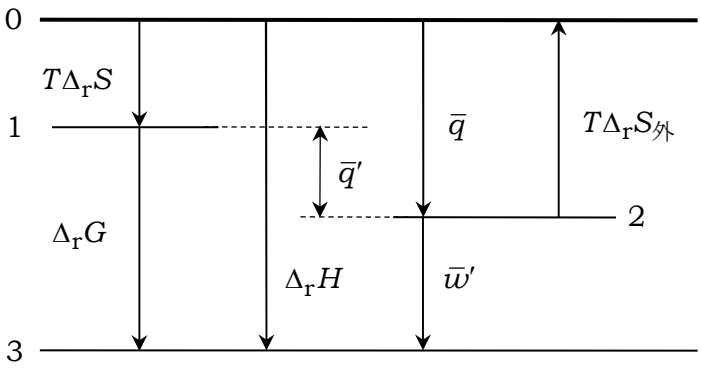

図7. 不可逆過程での物理量の関係

[1] 効率と能力の trade-off はあらゆる局面で遭遇する問題である。

度で)系から引き出しうる有効仕事の最大値，言い換えると，系がもつ有効仕事の“潜在能力”を示すものであり，系の状態が同じであれば可逆・不可逆にかかわらず同じ大きさである[1]。

ここまで，図1の$\Delta_r S < 0$の場合を扱ってきたが，$\Delta_r S > 0$(図2)の場合でも0 ~ 3の線のルールはまったく同じであり，自発的に反応が進行するための必須条件は「2が1よりも低い」である。$\Delta_r S > 0$の場合は，系が外界から熱を吸収すること($\bar{q} > 0$)も可能であり，その様子を描いたのが図8である。図8では，吸収した熱までも有効仕事に変換されており[2]，反応のエネルギー$\Delta_r H$以上の有効仕事$\bar{w}'$を実現する優れた装置のエネルギー関係を表している[3]。

図5は電池でいうと「放電」に対応するが，電池を「充電」する場合のエネルギー関係はどのように表されるだろうか。充電は放電の逆反応であるから，図5の上下を逆転させると図9が得られる。図9は$\Delta_r S_{全} < 0$であるから自発的には進行しない(正方向に自発的に進行してい

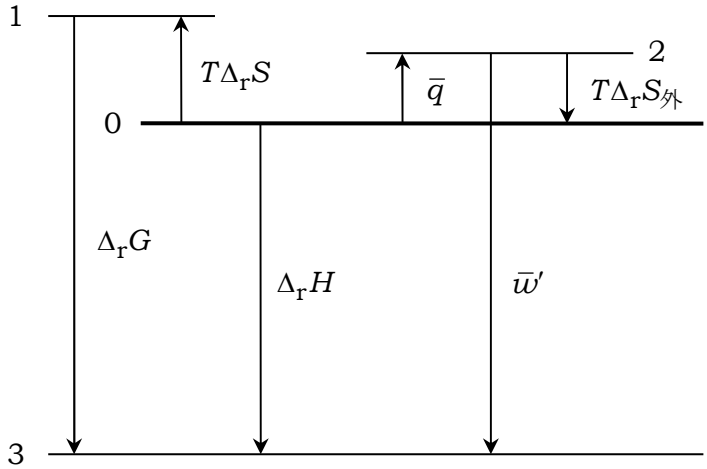

図8. $\Delta_r S > 0$の場合の物理量の関係

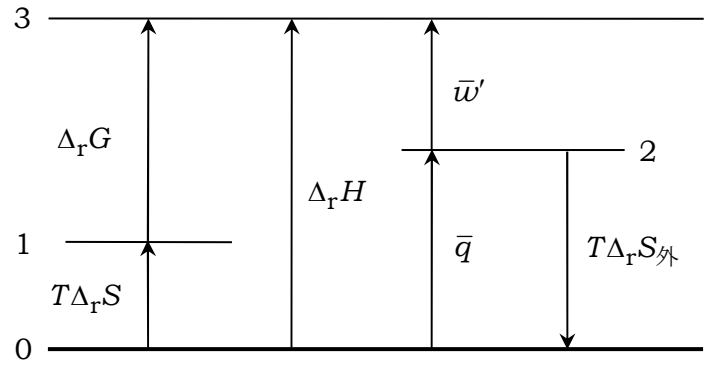

図9. 進行しない逆反応に関する物理量の関係

[1] 文献11は「特別の仕事をする，しないに拘わらず，系は元来その能力を潜在的にもっている」と表現している。
[2] 図8は理論上$-\Delta_r H < -\bar{w}'$が可能であることを示しているが，反応系を温めれば実現できるというわけではない。反応系が吸収した熱を有効仕事に変換できる工夫(装置)ができれば実現しうるという意味である。
[3] 吸収した熱$\bar{q}$も有効仕事に変換すると，最大熱効率$\Delta_r G/\Delta_r H$は1を超える。

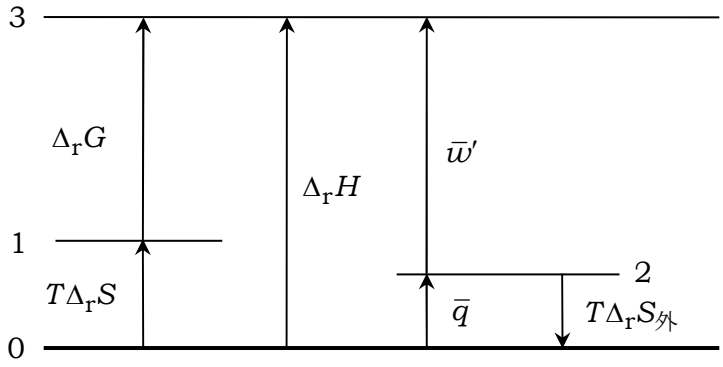

図10. 進行する逆反応(充電)に関する物理量の関係

る反応(図5)が逆方向に進行するはずがないので当然である)。しかし，図10のように $\bar{w}'$ を大きくして「2が1よりも低い」を実現すれば，$\Delta_r S_{全} > 0$ となり，逆反応が進行し充電できる($\bar{w}'$ がある場合，$\Delta_r G > 0$ でも $\Delta_r S_{全} > 0$ であれば，反応が進行する)。図9, 10の $\bar{w}' > 0$ は外部から電池に加えている電気エネルギーに相当するから，逆反応を熱 $\bar{q} > 0$ で進行させようとしても充電はできないが，電気エネルギー $\bar{w}' > 0$ を電池に加えれば充電できる。図10より，逆反応($\Delta_r G > 0$)について系に加える仕事に関する次の結論が得られる。

> $\Delta_r G > 0$ の反応を進行させるには，系に少なくとも $\Delta_r G > 0$ 以上の仕事 $\bar{w}' > 0$ を加えなければならない。

特殊なケースとして，濃淡電池について考えよう。濃淡電池の両極の溶液成分は同じで溶質濃度が異なるだけであるから，$\Delta_r H = 0$ および $\Delta_r G = -T\Delta_r S$ である[1]。濃淡電池に電流が流れ有効仕事 $-\bar{w}' > 0$ が得られる場合，式(338)から $\bar{q} = -\bar{w}' > 0$ となるから，電池が外界から吸収した熱が有効仕事に変換される。このときの関係を図示したのが図11である。「2が1よりも低い」から $\Delta_r S_{外} > 0$ となり自発的に反応が進行する。電池から引き出しうる最大の有効仕事 $-\bar{w}'$ はやはり $-\Delta_r G$ である。$\Delta_r G$ と電池電位の関係は Nernst の式(式(332))で表されるが，濃淡電池では $\Delta_r G = -T\Delta_r S$ が成り立つので，電池電位を

$$E = \frac{T}{nF}\Delta_r S \qquad \text{(濃淡電池)} \tag{340}$$

と書くことができる。式(340)にもとづいて，「濃淡電池の駆動力はエントロピーである」という言い方をすることがあるが，有効仕事の起源は熱 $\bar{q}$ である。電池に通電し続けると，図

[1] 同時に，$\Delta_r G° = \Delta_r H° = \Delta_r S° = 0$ である。

11の$\Delta_r G$の矢印が短くなるが(同時に$\Delta_r S$の矢印も短くなる)，反応が進行するためには「2が1よりも低い」状態を維持しなければならないので，1が低くなるにつれて2も低くなり，電池から引き出せる有効仕事の大きさも徐々に減少する。ついに$\Delta_r G = T\Delta_r S = 0$となると，$\bar{q}' = -\bar{w}' = -T\Delta_r S_{外} = 0$となり，“電池切れ”の状態に至る。

図11は$-\bar{w}' < -\Delta_r G$および$-\bar{q} > -T\Delta_r S$であるから不可逆過程であるが，可逆過程では，$\bar{q}$の矢印は1に到達し，$\bar{w}'$の矢印の始点2が1に一致するから，$-\bar{w}' = -\Delta_r G = T\Delta_r S = \bar{q}$となる。このとき，高濃度セルの溶質濃度を$c_c$，低濃度セルの溶質濃度を$c_d$とすると，反応商は

$$Q = \frac{(c_d/c^\circ)}{(c_c/c^\circ)} = \frac{c_d}{c_c} \tag{341}$$

であり，式(331)および$\Delta_r S^\circ = 0$より，

$$\bar{q} = T\Delta_r S = -RT\ln\left(\frac{c_d}{c_c}\right) \qquad \text{(可逆過程)} \tag{342}$$

となる。たとえば，温度298 Kで濃度比10倍($c_d/c_c = 10$)のとき，$\bar{q} = 5.7\ \text{kJ mol}^{-1}$であるから，濃淡電池は，吸収した熱(5.7 kJ mol^{-1})を同じ大きさの有効仕事$-\bar{w}'$に変換する[1]。文献10は，可逆過程を経済活動にたとえて，「ある人が外部からできうる限り最大の資本を導入し，それを最も効果的に活用して，できうる最大の仕事を行うことに似ている」と表現し

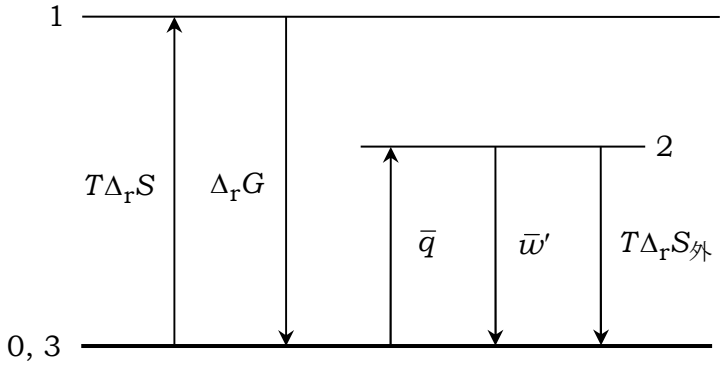

図11. 濃淡電池での物理量の関係

ている。最大の資本は$\bar{q}$にあたり，最大の仕事は$-\Delta_r G$である。

[1] 熱力学の法則を「熱をすべて仕事に変換することはできない」と表現することがあるが，定温可逆過程によれば，熱をすべて仕事に変換することができる。

文献

1. P. Atkins, J. de Paula 著 (中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆 訳)「アトキンス 物理化学(上)」第10版，東京化学同人，2017年(第1刷)，pp.137 ~ 139.
2. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版，講談社サイエンティフィク，2009年. (原著 : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.) 同書は下記 URL
   http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf
   からダウンロード可能。
   日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
   からダウンロード可能。また，正誤表は
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf
   からダウンロード可能。
3. W. J. Moore 著 (藤代亮一 訳)「物理化学(上)」第4版，東京化学同人，1976年(第3刷).
4. 荻野一善「化学熱力学講義」東京化学同人，1984年(初版).
5. P. W. Bridgman, A Complete Collection of Thermodynamic Formulas. *Phys. Rev.* **3**, 273–281 (1914).
6. Bridgman Tables の紹介 web サイトは
   http://utkstair.org/clausius/docs/che230/text/bridgman_table.html
   であり，Table の使用法は
   http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_x.pdf
   に記されている。
7. 高橋 康「統計力学入門 –愚問からのアプローチ–」講談社サイエンティフィク，1984年(第1刷). 復刻版 : 高橋 康 著，柏 太郎 解説「新装版 統計力学入門 愚問からのアプローチ」講談社，2021年.
8. R. M. Hanson, S. Green 著 (千原秀昭，稲葉 章 訳)「熱力学要論 分子論的アプローチ」第1版，東京化学同人，2009年(第1刷).
9. 山﨑勝義「化学ポテンシャルと平衡定数」漁火書店.
   http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref17_thermo_G.pdf
10. 大内謙一「大学初年級における自由エネルギー概念の学習法」 教育研究，国際基督教大学教育研究所 編 (通号18), pp. 151 ~ 180, 1975年.
    https://cir.nii.ac.jp/crid/1390572176707408640
    https://doi.org/10.34577/00000664

あとがき

本書に書かれている式や解説は，多くの成書でも見られるものです。その意味で，本 monograph は，新しい概念や法則を解説しようとするものではありません。ただ，一般の成書では，Helmholtz エネルギーや Gibbs エネルギーの導入直後に，自発過程の方向に関する解説と最大仕事の解説がほぼ同時に行われることが多いのに対して，本書ではあえて節を分けて解説しました。自発過程は不可逆過程そのものであり，最大仕事は可逆過程によってのみ可能ですから，もともと決定的に異なる条件で進行する(行われる)現象を同時に解説することは混乱を招くと判断した結果です。

力学の学習を経て「ポテンシャルエネルギーの低い状態の方が安定である[1]」というイメージを強くもっている初学者に対して，「第2法則により宇宙全体のエントロピーは増大する」と述べても，世の中の自発過程の推進力となりうるものはエネルギーという因子だけではない，ということがなかなか伝わりません。したがって，エネルギーという推進力を式(8), (11)により，また，エントロピーという推進力を式(13), (14)により認識した上で，“熱力学におけるポテンシャルエネルギー”としての A と G の導入はきわめて自然なことである，ということを理解してもらえるように展開したつもりです。

熱力学は，物理化学の基本中の基本であり，マクロの理解なくしてミクロの理解もあり得ないということを認識し，熱力学が Helmholtz や Gibbs という天才達のひらめきだけによって構築されたものではない[2]，ということを納得していただければ，本書の目的は達成されたといえます。

---

[1] この表現は非常に曖昧なものであり，適当な表現とは言えませんが，初学者にとってはイメージしやすいものでしょう。

[2] もちろん，彼らは天才の範疇にありますが，何の因果関係もなく突然(たとえば，夢の中で)$U - TS$ や $H - TS$ という関数を思い付いたということではなかったはずです。

熱力学第2法則と状態関数

2002年　9月 17日　初版第1刷
2002年 10月 11日　第2版第3刷
2005年　6月 15日　第3版第3刷
2016年　7月 31日　第4版第10刷
2021年　3月　7日　第5版第3刷
2021年　7月 25日　第6版第3刷
2021年　8月 15日　第7版第4刷
2022年　4月 10日　第8版第5刷
2023年 11月 12日　第9版第1刷
2024年 11月 17日　第10版第4刷
2024年 12月 15日　第11版第2刷

著者　山﨑 勝義
発行　漁火書店
検印　山﨑

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス