

第 3 章 熱力学論理の運用

1 熱力学における近似的認識と可逆不可逆概念

これに付いてはいままで一度も言及しなかったが、熱力学論理を実際的に用いる時には頻繁に出合う事柄である。しかもこのことが十分認識されていない為に熱力学論理がその確固たる体系を疑われる要因にさえなっているものである。それは定温変化、定圧変化等における示強変数一定性の問題である。

例えば、外系と定圧を保つての変化、すなわちいわゆる定圧変化における仕事は以下のように示され、従来の熱力学においては過程の可逆不可逆に関わらず、(1) の物理量は同じである。然るに可逆不可逆の概念、これを従来の熱力学の概念とすれば、それよりの判断は相当の曖昧さが生じるが、我々のそれであれば明らかに可逆過程ではその仕事は最大最小仕事の原理から不可逆のそれとは異なることになる。

$$\int P dV = P \int dV \quad (1)$$

さて $\int dV$ は今、系を 2 変数系とすれば例えば $V = V(T, P)$ とおけるから、

$$\begin{aligned} \int dV &= \int \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right) \\ &= \int \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right) \\ &= \int f(T) dT \end{aligned}$$

すなわち、 $\int dV$ は 1 変数の関数となり、過程の可逆不可逆には無関係に定まる。従って過程の可逆不可逆性は P に現れてくることになる。ここにおいて定圧不可逆変化は実験的に可能かどうかの理論的問題が生じ、明らかに理論上は系と外系との圧力差があつて初めて系の体積変化；仕事が存在するのであるから、決して系、外系の圧力は等しいとは言えない、すなわち系は一定圧力変化をしていない；最大最小仕事をしていない；不可逆。このことは定温変化においても同様であ

る、温度差のないところに熱の流れは存在しない；第ゼロ法則；クラウジウスの原理。然るに、従来の熱力学は、例えばジュール・トムソンの実験、等温サイクル存在、相変化のエントロピー算出等等において、これら一定条件下の変化を存在可能としてきたのである。明らかに、ここには測定精度、巨視的現象に関する理論的問題が関与しており、それはまた熱力学論理の適用限界が考察されるべき問題として残されているということである。それ故に我々はこの点に関して、熱力学的近似が成立するとして処理する（現時点において）ことを断わっておきたいのである。

但し、決して間違えてはならないが、例えば2独立変数系：一定量の理想気体を断熱、かつ定圧で変化させることは、言うまでもなく $dP = dS(T, P) = 0$ 、従って $dT = 0$ 故（ $dS(T, V)$ とすれば、 $dP = dV = 0$ ）に変化はできないが、しかし、この定圧が系と明らかに不均衡にある外系の圧力であれば、この圧力は系のそれではない故に系は変化可能であり、その仕事は外界の圧力と実際に生じた体積変化から決まる：エネルギー保存則（例えば気体の真空膨張の為す仕事はゼロである）。つまり、ここで問題にしている定圧変化とは系と極微少に異なる圧力を有している外界との間に生じる変化である。より具体的に述べれば、理想気体の外界への断熱低圧膨張、あるいは断熱高圧圧縮は外系が定圧故に変化可能であり、これらの変化が外界と圧力を一定に保つてのそれであれば、変化は不可能であるということである。またジュール・トムソンの実験では、この外界と定圧を保つての断熱定圧膨張、あるいは定圧圧縮であるが、この場合は粒子数の変化がある故に、系は3独立変数系であり、変化は可能であるということである。

そこで、こうした熱力学的近似の容認は可逆不可逆過程の定義を次のように明確に規定することである、すなわち可逆過程（準静的過程と可逆過程をもはや区別しない、但しエントロピー定義が前者の過程で為されることを除いて：本節註参照のこと）とは状態変数で記述される過程；最大最小仕事で変化する過程であり、従ってエネルギー流れ；流量が明確に把握できる変化であり、あるいは平衡を保った変化故に不合理な変化；現実には存在しない変化であるとするのである。こう定義した上で現実に存在する過程、すなわち以上の近似的認識の存在を容認するのである。そして、この視点に、すでに何度も主張してきた可逆過程概

念；エネルギー流れがすべて分かっている過程、を考慮して、例えば定圧準静的過程においては $dE = dQ - PdV$ 成立は当然であるが、もしこの定圧変化が以上述べてきた近似的に一定の実際の変化であれば、 dQ を除く各エネルギー変化が既知故に、結局 dQ もわかり、 $dQ_p = dE + PdV = dH_p$ が成立し、不可逆的な熱量変化はエンタルピーという状態量変化で表せることになる。即ち、エネルギーの流れが全て分かる過程（各種エネルギー変化はただ一つを除いて、残る全ては状態変数で表せる）は可逆過程であるとする我々の可逆不可逆概念は、不可逆過程におけるエネルギー変化が、上に述べた近似を認めれば、適当な状態変数で表すことが可能と出来る故に、それは可逆変化として取り扱え得るということである。

*** 註：可逆・不可逆概念

本註は”もはや熱力学論理は考察しない”と紀要論文14で述べた後に気づいたことである。あらためて熱力学論理の厳密性について反省するものである。

本来、可逆とは変化に関与する系全ての変化が逆行可能であることであり、あるいは全ての変化がどのような変化も残すことなく元に戻ることであり、これを満足する過程は準静的過程（思考過程：極限過程：存在の可能性のみで、事実としては存在し得ない過程、といて良い）のみである。しかし、我々が本節で述べている可逆過程、あるいはこれまでも主張してきた”可逆過程”は確かに準静的過程同様、関与する系の各種エネルギーの流れが把握されていることにおいて、当該系の元に戻ることに、あるいは戻せることは可能であり、一見可逆と考えられるのであるが、実はこの”可逆性”は、関与する全ての系を元に戻すことのできる、本来の可逆性ではないのである。具体的例として本章2-1節を参照されたい。そこでは熱の流れは内部エネルギー変化として把握されており、我々の言うところの可逆性が存在する。ところが、この可逆性とは各系はそのエネルギー変化が把握されていることによって確かに元に戻せる、が、しかし、それを元に戻した外系には変化が残るのである。この事実において、我々の言う可逆性とは、本来的には不可逆性そのものなのである。こうした観点から、これまでの我

々の考察を思えば、例えば、ある現象を熱力学的に取り扱う際に、エネルギー変化が以上に述べられているような場合、すなわち把握されている場合の記述においても、それを不可逆式とし、また状態変数のみで表された可逆式を同時に記述、考察してきている。つまり、我々はこのことをほとんど無意識的に取り扱ってきており、従って本文中には然したる支障は生じていないのであるが、唯、論理的には、明らかに本来の可逆・不可逆概念との関連において、その意味が異なる故に、本註を以て、訂正せざるを得なかったのである。

詰まるところ、こうした考察から言える、正に本来的な可逆過程とは、すでに述べた”準静的過程”のみであり、それは存在可能性こそあれ、事実としては存在し得ないものであるということ、そして実在する過程は、本来的な可逆・不可逆概念からすれば、全て不可逆過程であるということである。

2 諸問題の具体的解法 - 1

2 - 1 熱的相互作用のエントロピー増加

従来の熱力学において、よく見られる熱の流れによるエントロピー増大を示す。通常、このことは熱容量の大きな二つの物体間 1、2 の熱交換を仮定し、その交換熱量を dQ とする。熱容量が大きい故にこれらの物体では温度変化は無視できる。従って体積変化もない。要するに観察者にはこの変化は認識不能、従ってこれは一つの思考実験を想定したものとなっている。

$$dE_1 = dQ_1 + dW_1 \quad (\text{不可逆}) \quad (2)$$

$$= T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \quad (\text{可逆}) \quad (3)$$

ここで体積変化はない故 $dW_1 = P_1 dV_1 = 0$ 、2 についても同様の関係が成立。そしてエネルギー保存則から

$$dQ_1 + dQ_2 = 0 \quad (4)$$

断るまでもないが、互いに相応する不可逆過程の物理量はエネルギー保存則が成立し、そしてその過程はただ一つしかない。一方、すでに第 2 章 7 節で示したように、可逆過程にあってはエネルギー保存則の成立する相応過程は必ず一つは存在するが、しかしエネルギー保存則の成立しない過程は無数にある。

(4) を用いて

$$\begin{aligned} dS_T &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

もし $dQ_1 > 0$ ならば、 $T_2 > T_1$ であるから（クラウジウスの原理）エントロピーは増大する（紀要論文集”カルノーからの熱力学”においてはクラウジウスの原理は原理ではなく、導出されるものとして処理される。本書書き下ろしのこの

時点では我々は未だ、これを原理として捉えていた)。

また (5) に関して、我々の論理においては、 T_1 、 T_2 は一定である必要はないことが理解されるであろう。すなわち体積仕事が無視し得ておれば、各系に熱の流れによる温度変化があっても、その全エントロピー変化は (5) で与えられる。このことは従来の熱力学が、この熱の流れによるエントロピー増大を示す際に、常に巨大熱容量の熱源を仮定し、その温度変化の無いことを前提していたことを思えば、我々の熱力学論が如何なるものであるかが明確に了解され、かつこの考察が決して思考実験的なものでないことも了解されるであろう。すなわち、ここにおいて、(4) 式に示される交換熱量に関して設定されていた熱源の温度一定、従って体積一定の条件さえ不要となることが理解されるであろう。このことは本節の主題ではないが、論理の流れとして、以下に示しておく。

$$dE_1 = dQ_1 + dW_1 \quad (\text{不可逆}) \quad (2)$$

$$= T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \quad (\text{可逆}) \quad (3)$$

ここで物体 1, 2 に定圧を仮定すると (不可逆過程式 (2')) における dQ_P 、 dH_P については後節 2-3 節参照)

$$dE_1 = dQ_{1P} - P dV_1 \quad (\text{不可逆}) \quad (2')$$

$$= T_1 dS_1 - P dV_1 \quad (\text{可逆}) \quad (3')$$

$$\therefore dQ_{1P} = dE_1 + P dV_1 = dH_{1P}$$

$$\therefore dS_{1P} = dQ_{1P}/T_1 = dH_{1P}/T_1$$

$$dQ_{1P} + dQ_{2P} = dH_{1P} + dH_{2P} = 0 \quad (4' : \text{エネルギー保存則})$$

$$\therefore dS_T = dS_{1P} + dS_{2P}$$

$$= dQ_{1P} (1/T_1 - 1/T_2) \quad (5')$$

$$= dH_{1P} (1/T_1 - 1/T_2)$$

そして、こうした相互作用が平衡に至る条件は言うまでもなく、以上の熱に関するエントロピー生成 (5) (5') がゼロであること、すなわち $T_2 = T_1$ である。こうした取り扱いは従来のそれと全く異なることに注意されたい。

*** 1 熱源の概念

ここで熱源の概念について注意しておこう。言うまでもなくこの概念はカルノーサイクルにおいて、等温を保った変化こそ”無駄なカロリック移動”が無いという仮定の下に、その等温性を保証する為に無尽蔵のカロリックを有するものとして、初めて用いられたのであるが、そこでは熱源はあくまで熱源であり、作業物質；系に熱のみを出入りさせるものとして用意されたものである。つまり系は熱源以外の系に対して、断熱可逆的に（”力学的に”、と言った方がいいかもしれない。なぜならば彼は熱から力学的仕事（彼にとっては動力）を取り出すことを考察していたからであり、この時、この熱：カロリックの動きにこそ注意が払われ、仕事の伝達部分はいわば、考察の対象外であったのである。換言すれば、カルノーにとって仕事の伝達過程にも、可逆不可逆過程が存在するとは、夢にも思われなかったことなのである）仕事をやり取りするのである。なぜならば、もし仕事をも熱源に対してやり取りするとすれば、その仕事によって熱源はその形状を変え、従ってそれは熱源の温度を一定に保つということは必ずしも保証し得ないからである。要するに、カルノーの考えた熱源はカロリック移動に関してのみ、その等温性を保証するものであったのである。然るにカルノー以後の熱力学では、この熱源概念をフェルミのようにカルノー同様とするもの、またプランクのように系以外の外系を熱源として捉える考え方もある。熱力学テキストを読む場合には、この点に注意しなくてはならない。例えば、ナンセンス集；例9を参照されたい。そこではこの熱源概念が明確に捉えられていないことから来る誤りがみられるのである。

我々の熱力学論理からすれば、この熱源概念が明確にされなかった所に従来の熱力学論理の誤りが生じたとも言える。なぜならば、巨大熱容量概念は、決して明確に示すことはできないが、以上見たように本来は熱の移動に依る温度不変性を保証するものであったただけにも関わらず、やがてこの熱源は力学的相互作用をも含む、いわゆる外系としても捉えられるようになり、この結果本来考えられていた熱源概念との混同が生じ、この為に系と熱源間の力学的相互作用が無視可能のものとして、考察対象から外されていったような感があるからである。そして、この熱源概念の曖昧さのために、従来の熱力学が、熱の移動以外の不可逆性：変

化の過程における不可逆性、に言及することができなかつた、とも考えられるのである。そして、我々の熱力学においては、それがサイクルに拘泥した論理展開ではないこと、従って熱源概念には言及する必要性が無いために、こうした熱源概念への注意は全く不要である。

*** 2 等温サイクルのする仕事

以上の熱源への注意に関しては、既に第1章1-3節***1においても言及したが、更に次のような疑問のある方が多いと思われる。即ち、熱源、あるいは外界と等温を保つての等温サイクルは果たして可能であるか？なぜならば、熱は、熱力学第ゼロ法則に従って、等温物体間には流れない、故である。我々は後段、第5節でケルビンの原理を我々の熱力学論理から導出するのであるが、そこでは

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T < 0$$

$$dT = 0 \text{、また等温可逆サイクルの仕事：} \oint PdV/T = 0 \text{ 故に}$$

$$\oint dQ = - \oint (dw + PdV) < 0$$

$$\therefore \oint dQ = - \oint dw < 0 \quad \text{or} \quad \oint dw > 0$$

すなわち、等温サイクルにおいて、熱の出入りを考慮している。この理由はサイクルする系の等温性を考慮した（熱源は考慮されていない）が為であり、すなわち断熱という条件がない限り、系は外界と熱的交換をするのであり、また既に本章1節で言及した近似的等温条件は可能故、 $dQ=0$ とはできない。然るに、今、視点を変えて、外界とサイクル系が完全な等温を保つてサイクルするとすれば、それは明らかに第ゼロ法則に従って、 $dQ=0$ である。すなわち、この時、上の関係式は $\oint dQ = - \oint dw = 0$ となる。このことは先行する不可逆式 $\oint dE = \oint dQ + \oint dw$ において、 $\oint dE = 0$ and $\oint dQ = 0$ であり、従って $\oint dw = 0$ である。すなわち、変化無し、明らかに外界と等温を保つての等温サイクルは熱の流れは生じ得ない故に、それを仕事に変えることなどできるはずがなく、また変化不能なのである。しかし、我々のケルビンの原理導出においては、サイクル系の等温性に注目しているが為、系は

外からの仕事を熱として外界に吐き出し、その温度一定性を保つことが出来るのである。言うまでもないことと思われるが、外界と完全な等温関係を保つてのサイクルもまたケルビンの原理の範疇にあることは明らかであろう。

*** 3 温度の異なる二つの物体が等温になる

: ” 化学と教育 ” 2002, 50巻12号 pp. 844

ここには従来の熱力学の限界が如実に示されているので、紹介しておく。” 20℃の水90gと80℃の水90gを混ぜ合わせた。外に熱が逃げないものとするとき水の温度は何度になるか。但し水の比熱： C_p は $1.0\text{cal}\cdot\text{℃}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ とする”。著者はこの問題を通して、二つの水が互いに等温になる時、全エントロピー変化が最大になることを計算してみせることによって、ここに熱力学第二法則が成立していることを教授する。

一見何の問題もないように見えるが、実はここには実に興味深い論理展開が為されていることい気づくべきである。すなわち、なぜ等温になって平衡に至るかが論理として示されていない。それは計算の結果、等温になった時のエントロピー変化が最大となっている故に平衡と言っているのである。勿論、従来の熱力学理論が平衡において等温であることを論理的に示せない、というのではない（原島著”熱力学・統計力学”培風館）。それは置かれた条件に従って、全系のエントロピー変化の計算式を求め、それが第二法則に従って最大である条件を求めれば、求まることである。従って、本著者は論理的教授の前に”易しいエントロピー概念解説”として、このようなエントロピー概念教育法を工夫していると考えられることも出来る。しかし、我々としては本著者の意向は十分理解できるとしても、従来の熱力学論には敢えて反論せざるを得ないのである。即ち、我々の理論に依れば、平衡はエントロピー生成： (5) $(5')$ が終了すること、唯この一論で平衡条件を求められるのである。そして望むとあらば、エネルギー保存則：

(4) $(4')$ を併用して、平衡状態における温度、そしてエントロピー変化量もまた求められること、可能なのである。従来の熱力学理論と我々のそれとの大きな差は明らかに、すでに幾度となく書いてきたが、正にエントロピー生成を数理化したことにあるのである。

与えられた問題を解いておこう。

先ず (5') から、二つの水は等温 (T とおく) において平衡に至ることは明らか。従って、その時のエントロピー変化は

$$dH_{1P} = -dH_{2P} \quad (\because (4'))$$

$$\therefore 5C_P dT_{1P} = -5C_P dT_{2P}$$

$$\therefore dT_{1P} = -dT_{2P} = dx$$

$$\text{従って } T = 293 + x = 353 - x$$

$$(\text{あるいは } T = 293 - x = 353 + x) \text{ とおけ}$$

$$\therefore x = 30$$

$$T = 323$$

$$\begin{aligned} \therefore \int dS_T &= \int_{293}^{323} dS_{1P} + \int_{353}^{323} dS_{2P} \\ &= 5C_P \left(\int_{293}^{323} \frac{dT_{1P}}{T_{1P}} + \int_{353}^{323} \frac{dT_{2P}}{T_{2P}} \right) \\ &= 3.26 \text{ JK}^{-1} \quad (\text{但し、} C_P = 75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

2-2 熱的、かつ力学的相互作用のエントロピー増加

簡単に二つの物体 1、2（2 を高温とする）が異なる温度で熱交換、かつ力学的仕事を及ぼし合ったとし、その後互いに平衡状態に入ったとする。この時（2）（3）が物体 1、2 について成立する。ここでエネルギー保存則から、（4）そして

$$d w_1 + d w_2 = 0 \quad (6)$$

が成立している。すでに述べたように次の関係は一般の可逆過程では成立しない。

$$\begin{aligned} T_1 d S_1 + T_2 d S_2 &= 0 \\ P_1 d V_1 + P_2 d V_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

従って

$$\begin{aligned} d S_T &= d Q_1 (1/T_1 - 1/T_2) \\ &\quad + (d w_1 + P_1 d V_1) / T_1 \\ &\quad + (d w_2 + P_2 d V_2) / T_2 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで第 1 項；エントロピー流動は（5）より正、そして第 2、3 項はいわゆるエントロピー生成項であるが、最大最小仕事の原理；（10）から共に常に正值である。この関係は、多くの系からなる全系内の全ての相互作用は任意の二つの系間の相互作用の総和であるから、結局孤立系のエントロピー増大のより具体的な証明であることはすでに述べたことである（通常の証明は $T d S \geq d Q$ で $d Q = 0$ 、 $d S \geq 0$ ）。さらに変形して

$$\begin{aligned} d S_T &= d Q_1 (1/T_1 - 1/T_2) \\ &\quad + d w_1 (1/T_1 - 1/T_2) \\ &\quad + P_1 d V_1 / T_1 + P_2 d V_2 / T_2 \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、いわゆる気体の混合のエントロピーを考えれば、通常これは、全体積一定、 $T_1 = T_2 = T$ 条件で考察されるから、明らかに上式で第1、第2項はゼロ。すなわち混合のエントロピー増大は第3項のエントロピー生成から説明されることになる。この正値は次のように示される。

$$d w_1 \geq -P_1 d V_1 \quad (\text{最大最小仕事}) \quad (10)$$

これは2についても成立

$$\therefore d w_1 + d w_2 \geq -P_1 d V_1 - P_2 d V_2$$

ここで左辺は(6)よりゼロである。従って第3項のエントロピー生成； $d S_i$ は

$$\begin{aligned} d S_i &= (P_1 d V_1 + P_2 d V_2) / T \geq 0 \\ &= (P_1 - P_2) d V_1 / T \quad (\because d V_1 + d V_2 = 0) \geq 0 \quad (11) \end{aligned}$$

(イ) 通常示される混合のエントロピーの式を得ようとするれば、気体を理想気体として

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= n_1 R T_1 \text{ から} \\ d S_i &= (n_1 R / V_1) d V_1 + (n_2 R / V_2) d V_2 \end{aligned}$$

積分範囲は全体積一定で気体の混合を考えている故、各気体は V_1 、 V_2 から共に $(V_1 + V_2)$ であり、また $V_1 / (V_1 + V_2) = n_1 / (n_1 + n_2) = \chi_1$ であるから

$$\therefore \int d S_i = -R (n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2)$$

以上の考察は、理想気体の場合には気体は互いに分子間相互作用しない故に、互いに相手ガスの存在は考慮不要ということから為されている。そしてモル分率

は常に 1 以下であることから各項は負値、明らかに混合のエントロピーは増加していることがわかる。

(ロ) また、気体が混合しない時、例えば高圧、定圧の気体（理想気体、等温とする）が一定体積の容器内で互いに接せられ、自由に移動可能な壁で仕切られている場合を考える。この時、次項：(ハ) によって高圧の気体が定圧の気体を圧縮、その後、互いに等圧になって平衡に至る。この時も、明らかに (11) より、エントロピーは増加しなくてはならない。以下、混合のエントロピー同様、これを確認する。互いの変化はボイル則に従う故

$$P_1 V_1 = P V_1', \quad P_2 V_2 = P V_2' \quad (P : \text{平衡圧})$$

$$dV_1 + dV_2 = 0 \quad (\because V_1 + V_2 = V_0 = V_1' + V_2')$$

$$dS_i = (P_1 dV_1 + P_2 dV_2) / T$$

$$= (n_1 R / V_1) dV_1 + (n_2 R / V_2) dV_2$$

$$= (n_1 R / V_1) dV_1 + (n_2 R / (V_1 - V_0)) dV_1$$

$$\therefore \int dS_i = n_1 R \ln V_1' / V_1 + n_2 R \ln (V_1' - V_0) / (V_1 - V_0)$$

$$= n_1 R \ln V_1' / V_1 + n_2 R \ln (V_1' / V_0 - 1) / (V_1 / V_0 - 1)$$

if $P_1 > P_2 \quad \therefore \quad V_1' / V_1 > 1 \quad \therefore$ 第一項 $n_1 R \ln V_1' / V_1 > 0$
第二項に関しては

$$\ln (V_1' / V_0 - 1) / (V_1 / V_0 - 1)$$

$$= \ln (P_1 V_1 / P V_0 - 1) / (V_1 / V_0 - 1)$$

$$= \ln (P_1 V_1 / P V_0 - 1) / (P V_1 / P V_0 - 1)$$

$$= \ln (P V_1' / P V_0 - 1) / (P V_1 / P V_0 - 1)$$

$$V_1' > V_1 \quad \therefore \quad P_1 V_1 = P V_1' > P V_1$$

$$\therefore \quad P V_1' / P V_0 > P V_1 / P V_0$$

$$\therefore \quad P V_1' / P V_0 - 1 > P V_1 / P V_0 - 1$$

$$\therefore \quad (P V_1' / P V_0 - 1) / (P V_1 / P V_0 - 1) > 1$$

$$\therefore \quad n_2 R \ln (V_1' / V_0 - 1) / (V_1 / V_0 - 1) > 0$$

従って、 dS_i の第一項、第二項共に正值であり、エントロピー増加が確認された。

(ハ) 話は前後するが、(ロ)において、互いの気体が等圧になって平衡に至るということの証明は、単にエントロピー生成(11)がゼロであることを言うに過ぎない。従って、 $(P_1 - P_2) dV_1 / T = 0$ から、 $P_1 = P_2$ でなくてはならない。

*** 移動可能な仕切板に分けられた二つの気体の平衡

: ”化学と教育” 2002, 50巻12号 pp. 848

本文(ロ)で考察したものと同様の記事がまたも上記雑誌に載っている。そこに述べられていることに関して疑問点を指摘しておこう。言うまでもなく、前節2-1の記事同様、教育的配慮によって(?)、平衡に至る論理的理由は述べられることなく、専らエントロピー変化最大時に平衡になることが示されている。これについては先の件同様に認めよう。然るに、ここでどうしても容認できない記述があるのである。それはエントロピー変化最大時に、変化は系全体としては等温、等体積故にヘルムホルツの自由エネルギーは最小になるとして、計算では確かにそうになっている、と述べている箇所である。問題点はズバリ、系全体は均一系ではなく、従って著者の言う自由エネルギー減少は安易には言えない、ということである。言うまでもなく、3変数均一系では $dE - T dS + P dV < dW'$ (非体積仕事)より、 $dW' = 0$ 、 $dF_{T,V} < 0$ は明らか。しかし、不均一系(各系は2変数系)の場合については、それなりの証明が必要なのである。例えば、後述のナンセンス集、田崎氏の熱力学テキスト：変分原理、参照。但し、そこでは全体積一定条件下で各系 F_i 総和の最小時、エントロピー最大証明は為されていない。これについては、以下に述べるような我々の論理：エントロピー生成式(11)が必要なのである。

我々の論理からすれば、この不均一系の熱力学的処理は、先ず次式

$$dS_i = (P_1 dV_1 + P_2 dV_2) / T \geq 0$$

$$= (P_1 - P_2) dV_1 / T \quad (\because dV_1 + dV_2 = 0) \geq 0 \quad (11)$$

従って、平衡条件は $P_1 = P_2 = P$ である。また各系におけるヘルムホルツ自由エネルギーは $F = E - TS$ 、及び第一法則 $dE = T dS - P dV$ から、等温変化では $dF_T = -P dV$ 。従って、 $dF_{TOTAL} = dF_{T1} + dF_{T2} = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = -T dS_i \leq 0$ (\because (11)) である。すなわち、エントロピー最大時、 dF_{TOTAL} は最小となる。また dF_{TOTAL} の積分は $\int dF_{TOTAL} = -\int_{P_1}^P P_1 dV_1 - \int_{P_2}^P P_2 dV_2$ であるが、これはすでに (ロ) で示したエントロピー計算に準ずるものに過ぎず、その結果は言うまでもなく、著者のそれに同じである。

2-3 比熱、潜熱に関するエントロピー変化

定積比熱； C_v 、定圧比熱； C_p とすると

$$dE = dQ + dw \quad (\text{不可逆})$$

$$= T dS - P dV \quad (\text{可逆})$$

定積では $dw = dV = 0$ 、従って不可逆式は dQ が dE ：状態量変化に等しくなり、我々の定義；エネルギー流れが既知であるかどうか、から可逆となる。今、 $E = E(T, V)$ とすれば、以下の関係が得られる。

$$C_v = (\partial Q / \partial T)_v = (\partial E / \partial T)_v \quad (12)$$

$$\begin{aligned} dE &= (\partial E / \partial T)_v dT + (\partial E / \partial V)_T dV \\ &= C_v(T, V) dT + (\partial E / \partial V)_T dV \end{aligned} \quad (12')$$

(12') については、既に述べたことであるが(第1章2-2)、理想気体では $E = E(T)$ 故、 $(\partial E / \partial V)_T = 0$ である。従って、理想気体では常に $dE = C_v(T, V) dT = C_v(T) dT$ が成立していることがわかる。更に、統計力学から、 C_v ：定数が分かっている。すなわち、温度の関数でもない。従って、理想気体においては温度変化による内部エネルギー変化は dE 積分から容易に求まる特徴がある。

そして、一般系の定積下エントロピー変化は上記可逆不可逆式より $T dS = dQ$ 、また(12')で $dV = 0$ 故

$$\begin{aligned} dS &= (dQ / T)_v \\ &= (dE / T)_v \\ &= C_v(T, V) dT / T \end{aligned} \quad (13)$$

あるいは、一般的に $S = S(T, V)$ として

$$\begin{aligned}
dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \\
&= (\partial S / \partial T)_V dT \quad (\because dV = 0) \\
&= C_V (TV) dT / T
\end{aligned}$$

$$(\because dE = T dS - P dV = T dS)$$

$$\begin{aligned}
\therefore T (\partial S / \partial T)_V &= (\partial E / \partial T)_V \\
&= (\partial Q / \partial T)_V = C_V (TV)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{or } dE &= (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV \\
&= (\partial E / \partial T)_V dT \\
&= T dS \\
&= T ((\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV) \\
&= T (\partial S / \partial T)_V dT
\end{aligned}$$

(12) は従来の熱力学であれば、エントロピー変化は可逆における熱の流れから定まるもの故、事実熱の流れがある(12)では論理的にその成立を言うことができないものである。そこで一般に(12)の成立について、可逆不可逆に言及したテキストには出合えないことになる。あるいは幾分良識ある著者によっても、理由無しに”可逆的であれ、不可逆的であれ全ての熱の流れに対して(12)等が成立する”と註を打つに留まるのである。

定圧比熱についても、我々の論理ではdQがP一定故に可逆不可逆に依らず(14)：状態量：dH_Pで表せる故に、可逆的に取り扱えるということである。

$$\begin{aligned}
dE &= dQ + dW = dQ - P dV \quad (\text{不可逆}) \\
&= T dS - P dV \quad (\text{可逆})
\end{aligned}$$

$$\therefore dQ = dE + P dV = dQ_P = dH_P = T dS \quad (14)$$

(但し、H = E + PV：エンタルピー、明らかな状態量)

$$\therefore dS = dQ/T = dQ_P/T = dH_P/T$$

即ち、エントロピー変化は熱のみで定まるから、”可逆的に”取り扱えている、あるいはいわゆるエントロピー生成は無い。しかし、これは定圧という条件下での熱量変化故、正しくはエンタルピーという状態量、即ち不可逆過程では存在しな

い量で定まっているということである。定圧比熱については

$$dQ = dE + P dV = dH_P$$

$$C_P = (\partial Q / \partial T)_P = (\partial H / \partial T)_P$$

ここで、 $H = H(T, P)$ とすれば

$$\begin{aligned} dH &= (\partial H / \partial T)_P dT + (\partial H / \partial P)_T dP \\ &= C_P(T, P) dT + (\partial H / \partial P)_T dP \end{aligned}$$

理想気体であれば、 $H = E + PV = E(T) + RT = H(T)$ 。従って、エンタルピーは内部エネルギー同様、温度のみの関数である。従って、 $dH = dE + d(PV) = dE + R dT = C_V dT + R dT = (C_V + R) dT$ ($\because PV = RT$) $= C_P(T) dT$ ($\because H = H(T)$ 故に $(\partial H / \partial P)_T = 0$)。従って、 $C_P(T, P) = C_P(T) = (C_V + R)$: Mayer の関係式は明らか。ここで、既に述べたように、 C_V : 定数を思えば、 $C_P(T, P)$ もまた定数ということになり、理想気体のエンタルピー温度変化は内部エネルギー変化同様、容易に計算できることになる。このついでに理想気体のエントロピー計算も示しておこう。

$$dS = dE/T + P dV/T$$

$$= C_V dT/T + R dV/V \quad (C_V : \text{定数})$$

従って、積分：計算可能である。

さて、 C_P を用いての一般系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \therefore dS &= (dQ / T)_P \quad (\because \text{上記可逆不可逆式}) \\ &= (dH / T)_P \quad (14') \\ &= C_P(T, P) dT / T \\ & \quad (\because \text{定圧変化故、} (\partial H / \partial P)_T dP = 0) \end{aligned}$$

あるいは、一般的に $S = S(T, P)$ として

$$\begin{aligned}
dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \\
&= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT \quad (\because dP = 0) \\
&= C_P(T, P) dT / T
\end{aligned}$$

$$(\because dH = dE + P dV + V dP = T dS - P dV + P dV = T dS)$$

$$\begin{aligned}
\therefore T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \\
&= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P(T, P)
\end{aligned}$$

(14') は T 一定で捉えれば、それは相変化のエントロピー変化を表している。このエントロピー決定に付いても、従来の熱力学では相変化の可逆性を断わった上でなされなくてはならないが、そのような説明を加えている場合はきわめて少ない（ルイス・ランドルにおいては、“平衡の状態を扱っているので、あらゆる過程が可逆であるという事実に基付いていることを記憶しておかなければならない”のである）。また、仮にその説明があったとしても、その可逆性の主張は誤りと言わざるを得ない。なぜならば系がその温度を一定に保ちながら熱を吸収、あるいは放出するわけであるが、いずれにしてもそこには温度差がある故にこそ生じる巨視的な熱の流れが存在するのであり、この実際的に熱が流れていることに依って（何度も繰り返すが、可逆過程には熱は存在しない）、明らかに不可逆である。そしてこの不可逆は我々の論理においてのみ、すでに第1節で述べたことから、可逆として取り扱えるのである（しかし、実際の測定では系、外系ともに近似的等温を保つての熱量測定（温度変化から求められる故）などできないわけで、通常は系内にヒーターなどを入れ、電気的な熱量測定がなされている）。すなわち、従来の熱力学において不可逆そのものである熱の流れからエントロピー変化を定めることができるのである。

*** 温度変化を用いた、相変化における熱量測定の可能性：すなわち系と外系の温度が明らかに異なっている場合の取り扱い、、、上の説明は”すでに第1節述べた”近似的な等温関係成立上での話である故。

簡単に書く。

1 は系、2 は外系である。定圧、外系の温度は系のそれより高いとする。

$$d E_1 = d Q_1 - P d V_1 = T_1 d S_1 - P d V_1$$

$$d E_2 = d Q_2 - P d V_2 = T_2 d S_2 - P d V_2$$

$$T_2 > T_1, d Q_1 (> 0) + d Q_2 (< 0) = 0$$

$$d V_1 + d V_2 = 0, d E_1 + d E_2 = 0$$

従って、潜熱： $d Q_1 = d E_1 + P d V_1 = d H_1$

$$= - d Q_2 = - d H_2 = - C_P d T_2 : \text{測定可、} T_1 : \text{不変}$$

またエントロピー変化は明らかに熱の流れがある故に、それは系全体で増加して
いなくてはならない。

$$d S_1 = d Q_1 / T_1 = (d E_1 + P d V_1) / T_1 = d H_1 / T_1 > 0$$

$$d S_2 = d Q_2 / T_2 = (d E_2 + P d V_2) / T_2 = d H_2 / T_2 < 0$$

$$\therefore d S_{\text{Total}} = d Q_1 (T_2 - T_1) / T_2 T_1 > 0 \quad (T_2 > T_1)$$

ここにおいて、論理的観点から、次のような疑問が生ずるかもしれない。すな
わち

”不可逆過程では $T d S > d Q$ である。然るに上の潜熱の取り扱いでは、例え
ば $T_1 d S_1 = d Q_1$ となっている。これは論理的矛盾ではないのか？”

確かに正当な疑問のように思える。そして、この指摘は単にこの問題だけでな
く、第2章2節：新論理の構築中、比熱に関する部分、また本節2-1節にも共
通して言えることである。さて、我々の論理はこの問題を如何に処すことができ
るであろうか？

我々の論理は次のように答える。すなわち、不可逆過程においては明らかに T
 $d S > d Q$ である。然るに、まず第一に、この言明は当該不可逆過程でのエント
ロピー変化決定については何も言っていない。単に可逆過程、不可逆過程での当

該物理量の大小関係を指摘しているだけである。第二に当該不可逆過程のエントロピー決定は我々の論理によって成される。即ち、不可逆過程における熱量変化は適当な状態量として指定できれば（例えば、上の場合はエンタルピー変化、但し、本章第1節参照）、それは測定可能である。この時、不可逆過程量： dQ は $dQ = dH_P$ ：状態量として、求まったのである。すなわち、それは $T dS > dQ$ における dQ ではない（付言するならば、2-1節における dQ は $dQ = dE_v$ として求まっている）。従って、 $T_1 dS_1 = dQ_1$ 成立は何ら論理的問題も来していないのである。そして、こうした論理は、言うまでもなく、これまで幾度となく主張してきた我々の可逆・不可逆概念：各種のエネルギー変化が既知であるか、否か：カルノーに依る、から導出されてくることなのである。

更に言うておくべき事がある。それは C_v 、 C_p は常に正值を取らなくてはならない、ということである。なぜならば、熱の認識は $\Delta Q = m C \Delta t$ で為される故、比熱 C は常に正值でなくてはならない故である。言うまでもなく、仮に比熱が負であり得るとすれば、物体の温度上昇は熱量の減少となり、これは我々の熱の認識に反するのである。そして、この熱の認識という論理は、高温物体から低温物体への熱の移動が前提されている故に（このことは熱の認識と同時に、温度の認識が為されているということである）、クラウジウスの原理（我々が最終節：第五節：あるいは紀要論文14、でクラウジウス、ケルビン、プランクの原理全てを最大最小仕事の原理から導出することを思えば、これは詰まるところ、最大最小仕事の原理から導出されるものということになる）から導けるものとしてあるものである。

*** 相変化のエントロピーに関する補足

(14') を導く可逆不可逆関係式において

$$dE = dQ + dw = dQ - P dV \quad (\text{不可逆})$$

$$= T d S - P d V \quad (\text{可逆})$$

を用いていることに不満を覚えるかも知れない。なぜならば上記可逆式は相変化を表していない故である。すなわち上記可逆式は一見すれば、系全体の、いわば表面的な数式化であり、その内部的変化である相の記述は行っていない。それ故、この相変化に注目した可逆、不可逆式を用いるとすれば、後述 2 - 7 節；発熱反応と吸熱反応における関係式同様に

$$d E = d Q_P - P d V \quad (\text{定温定圧不可逆})$$

$$= T d S - P d V + \sum \mu d n \quad (\text{定温定圧可逆})$$

$$\therefore d H_P = d E + P d V = T d S + \sum \mu d n$$

可逆、不可逆関係から、 $d Q_P = d E + P d V = T d S + \sum \mu d n$ 故

$$\therefore d H_P = d Q_P = T d S + \sum \mu d n$$

$$\therefore d S = d H_P / T - (\sum \mu d n) / T$$

$$= d H_P / T \quad (\text{相変化においては } \sum \mu d n = 0)$$

ここで、 $\sum \mu d n$ の項は相変化においては、後節 3 - 1 節で示されることであるが、例えば液体から気体への粒子数変化が生じていながらも、ゼロである。従来の熱力学ではこの $\sum \mu d n = 0$ であることの説明が無いために、未だ各熱力学テキストの相変化におけるエントロピー変化が潜熱：エンタルピー変化によって決まるということの説明は論理不十分のままである。このことの詳細な考察は後節 3 - 1，及び 3 - 2 を参照されたい。

*** M a x w e l l の等温（等圧）線：M a x w e l の規則

潜熱：相変化におけるエンタルピー変化に関する以上の取り扱い、系の相変化を具体的に示して考察するかどうかによって、系の記述は2変数から3変数以上に変わるということを示している。言うまでもなく従来の熱力学における反応熱などもまた、後に言及するが、この潜熱の扱い同様、系を2変数系として処理されたものであり、系内の化学変化等を明確には考慮していない。しかし、こうした熱力学的処理は確かに事実として可能である故に、決して否定するつもりはないが、時にその論理的立脚点が曖昧なだけに誤ってしまうことがある。そこで有名なM a x w e l l の等温線に関して述べておこう。

このM a x w e l l の等温線問題は実在気体のファンデル・バールズ等温式において、気-液相平衡を表す等温等圧線をいかなる理由を以て引くかというものである。フェルミ熱力学では”等温可逆サイクルにおいて為される仕事はゼロである”ことを以て引く。しかし、これに対しての彼自らが立てた反論に対する答えは明らかに苦しい論理（”可逆不可逆線間の乗り換え”論理：ファン・デル・バールズ線上の点は不安定状態とすることは解釈に過ぎない、というより全く誤っている。すなわち、ファン・デル・バール線は状態方程式よりのものである故、理論上明らかな可逆線である）を用いており、それは決して容認できるものではない。また、ルイス・ランダール熱力学においても、”モル自由エネルギー”を持ち出すことによって、その説明論理は2変数系から3変数系に転じられている。しかし、言うまでもなく、一定量実在気体に関するファン・デル・バールズ式は系を2変数系と見ているのであり、2変数系の立場から説明されるべきであろう。

そこで我々のすでに述べた相変化に見られるような熱力学的な系の記述法からすれば、実際の系は確かに加熱、あるいは冷却の進行と同時に等温等圧を維持したまま、その体積を変じていく故、ここにはT P以外に少なくとも一つ以上の状態変数：xの変化が関与していることを考慮すべきであることになる。従って、系の内部エネルギー変化は

$$d E = T d S - P d V + X d x$$

$$\therefore dG_{TP} = dE + T dS - P dV = X dx$$

すなわち、等温等圧下で変化し得る物理量は dG_{TP} （後節3-1では $dG_{TP} = 0$ でありながら変化が生じることが示される。ここでは論理としての dG_{TP} 変化存在を言っている）である。しかし、系の記述は2変数で為されている故に、相変化存在の理由を考えるまでもなく、等温等圧である限り系は変化不能であることであり、2変数：特に T 、 P 系で示される $dG = -SdT + VdP$ はゼロでなくてはならない（ここで dG についての意味は全く問われていない、また問う必要もないことに注意すべきである。このような関数を考える限りにおいて、 T 、 P 一定でそれは当然不変と言っているだけである。そして明らかに、相変化が生じる理由を問うことはできないのである）。従って、ファン・デル・ワールズ式は今、等温線とされている故に、結局 $\int dG = \int VdP = 0$ を満たす等温線が求めるものとなる。このことは気-液平衡線の両端とその中間点（言うまでもなく、両端の状態と等温等圧にある）、及び圧力変化を表すグラフで作られる二つの面積の総和はゼロでなくてはならないことを意味し、ここにはフェルミの”心配”は不要である。

一見誤ってはいないのかとも心配される、こうした”あっけない”取り扱いの理由は正に気-液平衡系は T 、 P 一定の下に変化しているにも関わらず、従ってその記述は本来3変数以上とすべきものを2変数としたことにあり、かつ T 、 P 2変数で以て表される物理量： dG を定義していることにある。

もし、相変化をしている系を正しく3変数系と見て、このMaxwell等温線を論理的正確さを以て引こうとするのであれば、後述3-1節にあるように、相平衡の熱力学的に正しい解釈を行うことが必要である、すなわち、詳しくは当該節を参照されたいが、要は相変化においては、 TPn (n : 粒子数変化) 3変数系では、 TP 一定下では、気液両相の各ケミカルポテンシャルが互いに等しい、すなわち粒子数変化によるギブス自由エネルギー変化が常にゼロであることから、全ギブス自由エネルギー変化ゼロが言え、このことが理解された上で、初めて正しい熱力学論理に従った等温線が引けるのである。しかし、この”正しい熱力学論理”は我々の熱力学論理でしかあり得ない。なぜならば、相変化の存在を論理的に予測する為には、後節3-3最後部に記しているように、我々の熱力学論理”不可逆過程記述論理”が不可欠であるからである。従って、このMaxwell等温線問題の正しい解は、従来の熱力学論理に依る限り、既に示したように単にギブスエ

エネルギーがTP一定下では不変であるということに依るのであり、その物理的意味は不明でしかないのである。

2-4 ジュール・トムソン実験におけるエントロピー変化

これについては、従来の熱力学では判で押ししたような説明がエンタルピー一定について述べられる。すなわち全系断熱下故、 $P_1, P_2 (> P_1)$ 一定として系に加えられた体積仕事のみが内部エネルギー変化の内容であるから

$$\Delta E = -P_2(0 - V_2) - P_1(V_1 - 0) = E_1 - E_2$$

(但し、初めの状態：高圧側の内部エネルギーを E_2 とする)

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

$$\therefore \Delta H = 0 \quad (15)$$

そしてこれに続いて、ジュール・トムソン係数の導出を論じることが慣例的展開である。しかし我々にとっては、この時のエントロピー変化はどうなっているのか、等の疑問が残る。つまりこの実験は断熱下でなされるものであるから、それが可逆的に為されない限り第二法則によって、従って断熱不可逆故に明らかにそのエントロピーは増加しなくてはならない。こうした観点からの、この実験の取り扱いには全く、著者は出会ったことがない。

そこで我々の解説を試みておきたい。先ず従来の取扱いと同じく、 dE の内容を系の体積仕事のみと考えれば

$$dE = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 \quad (\text{不可逆})$$

$$= T dS - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 \quad (\text{可逆})$$

$$\therefore T dS = 0$$

$$\therefore dS = 0 \quad (16)$$

また $dE = dE_1 + dE_2$ とおけるから、 $dQ = dE + P dV = 0$ (断熱) より

$$dQ = dE_1 + P_1 dV_1 + dE_2 + P_2 dV_2$$

$$= dH_{P1} + dH_{P2}$$

$$\begin{aligned}
&= dH \quad (P : \text{同一でないことに注意}) \\
&= 0 \quad (16')
\end{aligned}$$

(16') は積分過程でみれば、積分範囲は明かであるから

$$\begin{aligned}
Q &= E_2 - E_1 - P_1 V_1 + P_2 V_2 \\
&= H_2 - H_1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

これは従来の結果(15)に等しい。ところで、以上の考察で多孔壁に隔離された系を個々に考えて、例えば

$$\begin{aligned}
dE_1 &= -P_1 dV_1 \quad (\text{不可逆}) = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \quad (\text{可逆}) \\
\therefore dS_1 &= 0 \\
dH_{P_1} &= 0 \quad (17)
\end{aligned}$$

とすることは誤りである。なぜならば各系には粒子の移動がある故である。すなわち dE の表式内に粒子の移動項が必要である。(16') の導出においては、変化を隔離された二つの系を一つに見ることに依って、この粒子移動を考慮する必要がないように工夫されているのである。

さて以上の取扱いの結論からすれば、この実験は従来言われてきたように、単にエンタルピー一定だけでなく、エントロピーもまた一定の変化ということになる。然るにこの取扱いは系を2変数の系と見ている故、エンタルピー、エントロピーが共に不変であれば系は変化できないことになり、実際の変化の存在に反することになる。これを理論的に示せば

$$dH = dE + P dV + V dP = 0$$

ここで

$$dE = T dS - P dV = -P dV$$

であるから、 dH 式に代入して

$$\therefore dP = 0 \quad \text{矛盾}$$

*** もっと簡単には

断熱、かつ定圧変化故に $dE = T dS - P dV = -P dV$ 故に $dS = 0$
また定圧であることから $dP = 0$

すなわち、 $dS = dP = 0$ 故、系が二変数系故に変化はできないことになる。
従って、通常の可逆定圧変化は非断熱で行われることが了解できるであろう。また、よく出てくる熱力学の問題、例えば気体にかかっている外圧を急激に下げた時の変化もまた、断熱、定圧変化であるが、これは圧力が系のそれではないこと
によって、従って不可逆故に、変化可能なのである。更に、この時気体のする仕事はエネルギー保存則から外圧を用いて $P dV$ とできるが、この取り扱いについては、第三章、熱力学テキスト：ナンセンス集、例-1を参照されたい。

それ故、実際の変化を説明するにはエンタルピー、あるいはエントロピーのいずれかを不変としない論理、あるいは系を3変数以上とするような何等かの論理があることになる。要するに我々の論理と従来の熱力学論理はかみ合わないのである。

あるいはまた、系のエントロピー変化を以上に述べた論理から離れて求めるとすれば、すなわち熱力学論理の原点；平衡状態の比較に立ち返って考えれば、要するに気体がエンタルピー一定の下に P_1 、 V_1 から P_2 、 V_2 に変化しただけであるから、すなわち断熱条件とか、多孔質膜を粒子が通過したこととかは、エントロピーが状態変数であることによって、考慮する必要はない。従ってそのエントロピー変化は以下のように計算されることになる。

$$dH = T dS + V dP = 0$$

$$(\because dH = dE + P dV + V dP = T dS - P dV + P dV + V dP)$$

$$\therefore dS = (-V/T) dP \quad (!)$$

簡単に気体は 1 mol の理想気体とすれば

$$\int dS = -R \ln P_2 / P_1$$

$$P_2 < P_1 \quad \therefore dS > 0$$

言うまでもなく、このジュール・トムソンの実験では理想気体は温度変化を生じない故、考察対象にはならないが、エントロピーに関する限り、少なくとも気体である理想気体においてもエントロピーは増加するのである。そして当然ながら、この結果は (16) に矛盾していることになる。しかし (16) は我々の論理が部分的に用いられているもの故、従来の熱力学に拘泥する者からすれば決して矛盾ではなく、存外この関係から、理想気体であることを適当に量かしてエントロピー増大を主張するかも知れない（後日気が付いたが、(!) より、 $dP < 0$ 故エントロピー増大は常に言える。すなわち理想気体に限らない）。とは言え、初めに述べておいたようにこのジュール・トムソン実験のエントロピー変化に言及した論述には出会ったことはない。

そこで我々は我々の論理でこれらの矛盾を考察することにする。先ずこの実験を外界とは断熱、多孔壁を介しての他方の系とは非断熱におかれた系が一定圧仕事と粒子の流出入を受けている、として解いてみる。 dW ; 粒子移動による不可逆的エネルギー、 μ ; 化学ポテンシャルとして

$$dE_1 = dQ_1 - P_1 dV_1 + dW_1 \quad (\text{不可逆})$$

$$= T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 \quad (\text{可逆}) \quad (18)$$

$$\therefore dS_1 = dQ_1 / T_1 + (dW_1 - \mu_1 dn_1) / T_1 \quad (19)$$

(19) 第二項は最大最小仕事の原理から正。

さて (18) (19) を多孔壁を挟んだ二つの系 1、2 に適用すれば、全系の変化は次式となる。

$$\begin{aligned}
dE &= dE_1 + dE_2 \\
&= dQ_1 + dQ_2 + -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + dw_1 + dw_2 \quad (\text{不可逆}) \\
& \hspace{15em} (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= T_1 dS_1 + T_2 dS_2 - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 \\
& \hspace{10em} + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (\text{可逆}) \hspace{2em} (21)
\end{aligned}$$

(20) において (4) (6)、すなわちエネルギー保存則を考慮すれば、この変化がエンタルピー一定の不可逆変化であることが証明される。また (20) (21) から体積仕事の項が消去されるから

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

このことから、当然のことながら、すなわち変化の可逆不可逆如何に依らず、系の始めと終わりの状態がこれら二つの変化で同じであれば、各種の状態量変化は同じ故、(21)、従って可逆変化においても、エンタルピー一定が成立しているのである。またエントロピー変化は (19) から

$$\begin{aligned}
dS &= dS_1 + dS_2 \\
&= dQ_1 (1/T_1 - 1/T_2) + (dw_1 - \mu_1 dn_1) / T_1 \\
& \hspace{10em} + (dw_2 - \mu_2 dn_2) / T_2 \hspace{2em} (22)
\end{aligned}$$

第二、第三項は言うまでもなく、最大最小仕事の原理から正、つまりこの変化においては、多孔壁における熱流、粒子移動によってエントロピーが増加することが証明された。すなわちジュール・トムソン実験は当初我々が、第二法則からすれば明らかにそのエントロピーは増加すべきと主張したことが正しかったということである。さて従来の熱力学はこの実験における第二法則成立を如何にして示すのであろうか。

そして、我々が主張しているところの可逆不可逆概念からすれば、この粒子移動によるエントロピー増加は正に我々の主張が正しいことを示していることになる。すなわち、粒子移動以外のエネルギー変化は圧力に関する体積仕事であるが、

それは明らかに定圧変化という実験条件から完全にそのエネルギー変化は把握されており、従ってそれは正に可逆的エネルギー移動であり、このエネルギー変化によるエントロピー生成はゼロということである。多孔壁における熱流によるエントロピー増加についてはもはや言及の必要はないであろう、すなわち熱の流れは全系に関しては常にエントロピー増大を生じる。

もしここで、 $T_1 = T_2$ とすると(21)は dQ 、 dW に関するエネルギー保存則を考慮すれば

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= (-\mu_1 dn_1) / T_1 + (-\mu_2 dn_2) / T_1 > 0 \\ & \hspace{15em} (\text{最大最小仕事の原理}) \\ &= -(\mu_1 - \mu_2) dn_1 / T_1 \quad (\because \sum dn = 0) \end{aligned}$$

このことはジュール・トムソンの実験は等温を保って行うことも可能であることを示していると同時に、 $dn_1 < 0$ であれば、 $\mu_1 > \mu_2$ でなくてはならないことをも示している。もっともこの実験は圧力変化による温度変化を調べるために為されたものであるから、この結論は価値が無いとも言えるが、ここでは我々の論理からすれば、こうした考察も可能であるということを述べてみたまでである。

以上のことから、従来の取扱いは粒子移動に関して、(20)の直感的理解に留まっていたことがわかる。すなわち粒子移動に関してエネルギー保存則が成立することから、エンタルピー一定が成立することが導出できていたのである。そして、このことは要するに従来の熱力学論理の不完全さを示しているのである。

更に付け加えておきたいことがある。それは従来の熱力学が、このジュール・トムソン過程を確固たる圧力差が存在することにより、この変化は逆行できないとして、準静的過程としなかったのであるが、しかしこの過程が準静的過程でない、従って不可逆過程であることの真の理由は、明らかに我々が主張してきたところの、変化が状態変数で表せないことであることに注意されたい((18)、(19)参照)。

*** 1 最近は、、、？

”版で押したような記述、、、、”と書いたが、最近本屋で幾つかの熱力学テキストを見たが、このジュール・トムソン実験（特にジュール・トムソン係数の導出）を詳しく説明していないものが多いことに気付いた。そこで以下2種の導出方法を記述しておくことにした。

1) エンタルピー： $H = H(T, P)$ からの導出

エンタルピー一定の変化ということから、先ず次式から出発する。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot dP = 0$$

$$dT/dP = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

$$= - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

ここで以下の関係(2)(3)を用いる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

$$\therefore dH = dE + P dV + V dP \quad (a)$$

$$= T dS - P dV + P dV + V dP \quad (b)$$

$$= T dS + V dP$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (c)$$

一方、いわゆるMaxwellの関係として知られている次の関係から

$$dG = V dP - S dT$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \cdot dT$$

ここで、Eulerの関係式から、つまりG：状態量であることから

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{より}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (d)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

$$= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (3)$$

$$\therefore dH = dE + P dV + V dP = T dS + V dP$$

$$= dQ_P \quad (\because dP = 0) \quad (b')$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (e)$$

従って(1)は

$$d T / d P = (T (\partial V / \partial T) _ P - V) / C _ P \quad (4)$$

2) エンタルピー： $H = E + P V$ からの導出

1) はエンタルピー： $H = H (T P)$ の全微分から $d T / d P$ を導出したが、もっと素直な発想は H 定義式： $H = E + P V$ からのものではないかと思われるので次式から出発する。

$$d H = d E + P d V + V d P \quad (a)$$

$$= T d S - P d V + P d V + V d P \quad (b)$$

$$= T d S + V d P \quad (b')$$

$$= 0$$

ここで我々が求めるものは $d T / d P$ 故に、 $S = S (T P)$ として

$$d S = (\partial S / \partial P) _ T \cdot d P + (\partial S / \partial T) _ P \cdot d T$$

従って、 (b') は

$$\therefore T ((\partial S / \partial P) _ T \cdot d P + (\partial S / \partial T) _ P \cdot d T) + V d P = 0$$

$$\therefore d T / d P = (\partial T / \partial P) _ H$$

$$= (- V - T (\partial S / \partial P) _ T) / T (\partial S / \partial T) _ P$$

$$= (T (\partial V / \partial T) _ P - V) / T (\partial S / \partial T) _ P$$

(\because (d))

$$= (T (\partial V / \partial T) _ P - V) / C _ P$$

$$\therefore d E = T d S - P d V \quad \text{より} \quad d E + P d V = T d S = d H _ P = d Q _ P$$

$$\therefore T (\partial S / \partial T) _ P = (\partial H / \partial T) _ P = (\partial Q / \partial T) _ P = C _ P \quad (e')$$

$H = H (T P)$ 、あるいは $H = E + P V$ から出発する時、そこには未だ第一法則が導入されていないことに注意しなくてはならない。それは (b) で為される。そして (C) におけるエントロピーの偏微分係数であるが、通常これは *Maxwell* の関係から、いわゆる状態方程式を構成する状態変数 (E , S 以外の変数) の関数に置き換えられるのであるが、それ以外に (e') の場合のように、第一法則から比熱に結びつけられ得る場合があることを知っておくことは有意義である。例えば、 (e') に関して、定積であれば、 $d E _ V = T d S = d Q _ V$ 、従って $(\partial E / \partial T) _ V = T (\partial S / \partial T) _ V = (\partial Q / \partial T) _ V = C _ V$ である。

*** 2 ジュール・トムソン実験の意義

これについても余り言及したテキストが無いので、著者なりの評価を書いておく。言うまでもなく、ジュールの実験から気体の内部エネルギーは温度のみで決まることが分かる。しかし、一定量気体の状態は事実として、2変数で決まるのであるから、内部エネルギーもまた2変数で決まらなくてはならない、と考えるのが当然である。すなわち、ジュールの実験の限りではこのことが示されないのである。そこでジュール・トムソンの実験が為されたと考えるべきであろう。そして、この実験がエンタルピー一定の変化であることを考慮すれば、エンタルピー変化 $dH = dE + P dV + V dP = T dS + V dP$ (第一法則: $dE = T dS - P dV$ 考慮) より、 $H = H(S, P)$ 。また一定量気体は2変数系という事実から、例えば状態方程式 $P = P(T, V)$ 、 $V = V(T, P)$ 、そして $S = S(T, V) = S(T, P)$ などが成立している。従って $H = H(S, P) = H(T, V) = H(T, P)$ などが成立していることになる。今、 H 一定下ジュール・トムソン係数 (dT/dP) が実験事実としてゼロである気体を考慮すれば、先ず H 一定という条件から、系は1変数系 (P 変数系とできる) になっており、そして $(dT/dP) = 0$ より温度 T は圧力 P の関数でなく、それは H に依って定まっていることを意味する。すなわち、 $T = T(H)$ 、あるいは $H = H(T)$ 。ここで定義式: $H = E + PV$ を考慮すれば、例えば理想気体の場合、 $E = E(T)$ かつ $PV = nRT$ であるから、一定量理想気体は正に $H = H(T)$ であり、それはエンタルピー一定のもとで $(dT/dP) = 0$ を満足する気体であることになる。このことは実際に理想気体について、その状態方程式: $PV = nRT$ より、上式 (dT/dP) を算出してみれば明らかである。以上のことから、ジュール・トムソン係数の測定に依って、その系の内部エネルギー、あるいはエンタルピーが温度 T の1変数系であるか否かがわかるのである。これがジュール・トムソン実験の真の意義であると考えられる。即ち、一定量の実在気体は $(dT/dP) = 0$ を満足しないことから、ジュールの実験で示される $E = E(T)$ 、あるいは $H = H(T)$ であるような1変数系ではないこと、そして理想気体状態方程式は実在気体のそれとしては決して正しいものではないこと、すなわち一定量理想気体状態方程式は明らかな2変数系の関係式であるが、しかし、それは $(dT/dP) = 0$ を帰結するもので

あり、それは内部エネルギー、あるいはエンタルピーが温度 T のみで決まることを意味し、このことは全ての実在気体が $(d T / d P) = 0$ を満足しないことに矛盾する、ということである。

*** 3 ジュールの実験で理想気体の温度変化は無いことを
その状態方程式から示す

断熱真空膨張故に明らかに内部エネルギー変化はない。従って

$$d E = T d S - P d V = 0$$

ここで $E = E(T, V)$, $E = E(T, P)$ 何れでも良いが、ジュール・トムソン係数に関係させて、後者で考えることにする。

$$T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot d P + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cdot d T \right) - P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot d P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot d T \right) = 0$$

ここで

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (\because d E + P d V = d H_P = d Q_P = T d S)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - n R / P$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - n R T / P^2, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = n R / P$$

$$(\because d G = - S d T + V d P, \quad P V = n R T)$$

$$\therefore (- n R T / P) d P + C_P d T - (- n R T / P) d P - n R d T = 0$$

$$\therefore (C_P - n R) d T = C_V d T = 0$$

$$(\because \text{常に } C_V > 0, \text{ Mayer の理想気体関係式: } C_P = n R + C_V)$$

すなわち、 $C_V \neq 0$ 、従って $d T = 0$ より温度変化は生じ得ない。これより、理想気体はその状態方程式からして、 $E = E(T)$ であることが分かる。

以上の式変形中、ギブス自由エネルギーに関する Euler の関係式に思考が及びにくいかも知れないが、系を T, P 2 変数で考慮している場合には、常にギブス関数の存在を考えておくべきである。なぜならば、

$$1) \quad d E = T d S - P d V \quad \text{エネルギー保存則、} \quad \text{独立変数: } S, V$$

$$2) \quad dH = T dS + V dP \quad H = E + PV, \quad \text{独立変数: } S, P$$

$$3) \quad dF = -P dV - S dT \quad F = E - TS : \text{仕事関数、独立変数: } T, V$$

$$4) \quad dG = V dP - S dT \quad G = H - TS : \text{仕事関数、独立変数: } T, P$$

1) 2) は明らかに定積、定圧における熱の出入りに、また 3) 4) は等温での仕事の出入りに直結する関係を表している。従って、例えば、 TP 2 変数系を考慮する場合、熱、仕事（ギブス関数）に関する 2) 4) は常に考慮していることが必要なのである。あるいは、 TV 2 変数系であれば、ヘルムホルツ関数を考え、1) 3) を考慮に入れるということである。

2-5 断熱変化におけるエントロピー増加

従来の熱力学において、断熱変化におけるエントロピー増大の具体的計算は専ら理想気体の真空膨張を例に取る。そして興味深いことは、決して断熱圧縮のエントロピー増大に言及しているテキストに出会えないことである。しかし第二法則の表式； $T d S \geq d Q$ からすれば明らかに断熱圧縮においてもエントロピーは増大するのであるから、それは断熱膨張同様、具体的に示されて然るべきものである。こうした状況こそ現熱力学の論理が明確でないことの証拠である。

従来の熱力学における理想気体の断熱真空膨張時（ $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$ ）のエントロピー計算は $d Q = 0$ 、 $d w = 0$ 、従って $d E = 0$ 、及びエントロピーが状態量である故に変化の過程には依らないことから、 $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$ の変化を可逆的に考えて（すなわち実際の変化の仕方には関係なく）

$$\begin{aligned}d E &= d Q + d w = 0 \\&= T d S - P d V \\d S &= (P / T) d V \\&= (R / V) d V \quad (\because P V = R T) \\ \Delta S &= R \ln (V_2 / V_1) > 0 \quad (\because V_2 > V_1) \quad (a)\end{aligned}$$

ここで従来の熱力学は第二法則； $T d S \geq d Q = 0$ ； $d S > 0$ に、この結果は一致していると述べるのである。

ところで、これは明らかに理想気体の可逆等温膨張のエントロピー変化に同じである。すなわち $P - V$ 図上の等温線に沿った変化のエントロピー変化そのものである。このこと自体は単に真空膨張変化のエントロピー計算が変化の仕方こそ違えども、その計算過程の本質（ $d E = 0$ 、従って $d T = 0$ ）は全く同じであることに過ぎない。従来の熱力学はこのような注意を決して促してはいない故に、敢えてここで述べて置いたまでである。

さて、以上の論法に従えば、断熱圧縮の場合（ $V_2 < V_1$ ）のエントロピー計算は $d Q = 0$ 、 $d w \neq 0$ 、従って $d E \neq 0$ 。従って、ここで理想気体の内部エネルギーが温度のみに依ることを考慮すれば、このことは $d T \neq 0$ の下で、エントロ

ピー計算を行うことである。

$$\begin{aligned}
 dE &= T dS - P dV \neq 0 \\
 dE &= C_v dT \quad (\because \text{理想気体}) \text{ を用いて} \\
 dS &= (C_v / T) dT + (P / T) dV \\
 &= (C_v / T) dT + (R / V) dV \quad (\because PV = RT) \\
 \Delta S &= C_v \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \quad (b)
 \end{aligned}$$

第一項は正值かどうかは不明であるが、第二項は負である。従ってエントロピー増大は真空膨張時のようには示せない。しかし、前述の真空膨張時にエントロピー増大があるかどうかは、本来第二法則から言うべき事であり、上の計算結果は真空膨張時（(b)の第一項がゼロ）には確かにそうになっていることが確認されたということである。

以上のことから、熱力学論理に従えば、圧縮時においても第二法則からエントロピー増大を優先して思考していくべきことになる。すなわち、温度は圧縮時には $dE \neq 0$ より、 $dT \neq 0$ として考察してきたが、そのような思考過程は誤りであり、正しくは第二法則に従ってエントロピー増大に従った論理展開をしなくてはならないということである。それ故、もし仮に温度が低下するとすれば第一項は負となり、しかも第二項のエントロピー変化は圧縮故に常に負であるから、全エントロピー変化は負となり、これは $T dS \geq dQ = 0$ 、従って $dS > 0$ に反すると言わなくてはならない。すなわち、温度の低下は決して生じないことが論理的に主張されなくてはならない。そして、その温度上昇は $\Delta S > 0$ より

$$\begin{aligned}
 C_v \ln(T_2 / T_1) &> -R \ln(V_2 / V_1) > 0 \\
 \therefore T_2 > T_1 \quad \text{and} \quad T_2 > T_1 (V_1 / V_2)^{R/C_v}
 \end{aligned}$$

マイヤーの関係； $C_p = C_v + R$ 、及び $C_p / C_v = \gamma (> 1)$ から

$$T_2 > T_1 \quad \text{and} \quad T_2 > T_1 (V_1 / V_2)^{\gamma-1} \quad (c)$$

の関係を満たさなくてはならない。

ここで理想気体が真空中ではなく、低圧部への断熱膨張をしたとすれば、その時のエントロピー変化は $V_2 > V_1$ の条件の下に同じく (b) で与えられる。この時、圧縮時と異なって、第二項は正值である。従って、圧縮時の $T_2 > T_1$ に相当した関係は直接的には導けないが、 $\Delta S > 0$ より $T_2 > T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$ は言える。そこで T_2 が T_1 より大きい条件は $(V_1/V_2)^{\gamma-1}$ が 1 以上の値を取ることである。そして、この条件は明らかに $V_1 > V_2$ である。然るに気体は膨張しているのであるから、このことは成立しない。すなわち、温度は下がる； $T_2 < T_1$ 。

ところで、この低圧断熱膨張変化とジュール・トムソン実験との違いは何であろうか。ジュール・トムソン実験においては、断熱条件の他に多孔壁を用いて高圧部、低圧部の圧力を一定に保った変化であることから、エンタルピー一定の変化である。このことによって理想気体の場合 $H = H(T)$ 故、 $dH = 0$ 、従って $dT = 0$ ：温度変化はない。しかし、通常の断熱膨張においては、即ち多孔壁が無い場合、この高圧、低圧部の圧力一定条件は成立しない故、理想気体（と見なせる）といえども、実際の断熱膨張は系全体のエンタルピー一定条件は成立せず、従って常に温度は下がることことになる。但し、以上の考察を実在気体について行おうとすれば $dS = (C_v/T) dT + (P/T) dV$ の演算が $C_v(T, P)$ 関数形不明、かつその状態方程式からして積分の際の変数分離が不可故、できない。

以上のことから断熱変化におけるエントロピー増大は $T dS \geq dQ$ から言えることであり、従来の熱力学の論法、すなわち実際に計算して示されるものではないのである。

更に、従来の熱力学論理は、断熱真空膨張では確かに変化の条件； $dQ = dW = 0$ を論理の中に取り込んでいるが、それ以外の断熱膨張、圧縮の取り扱いにおいては、 $dQ = 0$ の条件の直接的な論理内取り込みはできていない。すなわち単に断熱不可逆変化を可逆変化に置き換えて、目的の状態量変化、例えばエントロピー変化の計算を行うことしかしていないのであり、実際の変化が仮に非断熱的不可逆変化であっても、その取り扱いは同じである。要するに実際の変化の有様は論理内に取り込まれていない。もちろんこの論理こそ従来の熱力学理論の主張：平衡状態間の変化量計算、であることは十分理解している。しかし、 $T dS > dQ = 0$ から、断熱変化におけるエントロピー増大を予想し、そして第二法則優

先からエントロピー増大を当然のこととしての論理展開を、以上我々が論じたようには従来の熱力学が行って来なかったことをみると、やはりそこには変化の実際の把握； $dQ = 0$ の取り込み、あるいは可逆不可逆概念の不徹底な理解があったと言うべきである。一方、我々の熱力学においては変化の条件；例えば、 $dQ = 0$ 導入を実に具体的、かつ容易に示せることはすでに言うまでもない。

$$dE = dQ + dw \quad (\text{不可逆})$$

$$= T dS - P dV \quad (\text{可逆})$$

$$\text{真空膨張時} \quad dQ = dw = 0 \quad \therefore dS = P dV / T > 0 \quad (\because dV > 0)$$

$$\text{低圧膨張} \quad dQ = 0 \quad \therefore dS = (dw + P dV) / T > 0$$

$$\text{及び圧縮時} \quad (\because \text{最大最小仕事原理})$$

すなわちエントロピー増加は実に明白であり、この確実な理解があればこそ、第二法則優先という論理展開も可能であるということである。前者、真空膨張時の $dV > 0$ は最大最小仕事の原理において $dw = 0$ としたものであり、後者の理由に同じである。そして各エントロピー計算は以上に示した、従来の熱力学同様、つまり言うまでもなく可逆的に行われる。

以上の各変化の可能性を図示すれば、以下のようなになる。

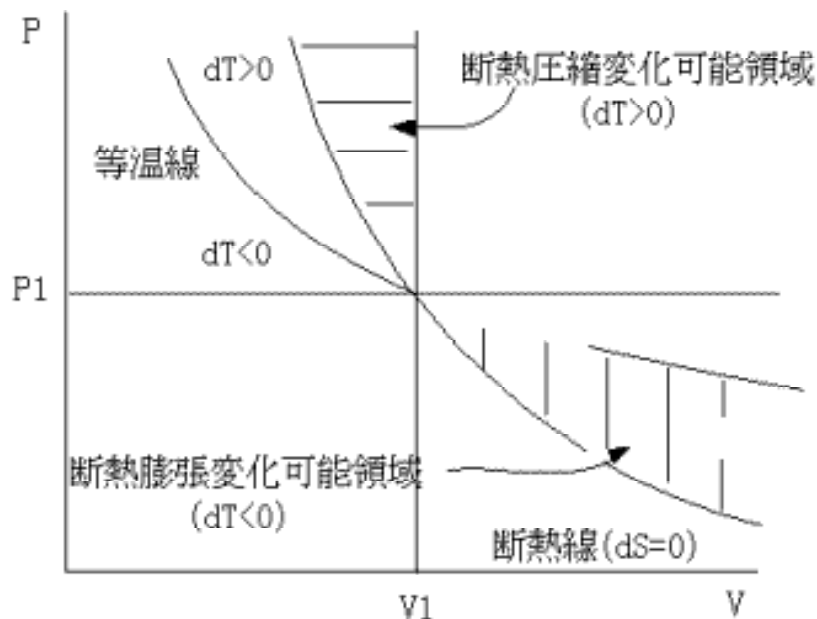


図 1 1

気体は初め ($P_1 V_1$) にあり、それよりの不可逆的断熱膨張、あるいは圧縮の過程によって、到達可能な領域；斜線領域を示している。可逆等温変化においてはエントロピーは言うまでもなく膨張において増加する故、断熱可逆線より右側の領域は常に断熱可逆線上の状態よりエントロピーは大きいことを考慮すれば、この図の理解は容易であろう。

2 - 6 不可逆サイクルにおける全エントロピー増加

可逆サイクルにおいては熱源と作業物質；系とが互いに可逆的にサイクルするために全エントロピー変化はゼロであることはもはや言うまでもない。しかし不可逆サイクルにおいては、系はサイクル故に不可逆サイクルと言えども、そのエントロピー変化はゼロであるが、外系である熱源は第二法則によってエントロピーの増大がなければならない。ところが、この全系のエントロピー変化量を高熱源の温度； T_2 、系の受け取る熱量； Q_2 、低熱源の温度； T_1 、系の捨てる熱量； Q_1 として、次のように書かれている熱力学テキストを見かけた。

$$\Delta S = Q_1 / T_1 - Q_2 / T_2 > 0$$

果たしてこのエントロピー変化は正しいであろうか。もちろん、これは系のエントロピー変化ではない。なぜならば、系のそれはサイクル故にゼロであるから、熱源に生じたエントロピー変化そのものである。不可逆の因子は、我々の論理に依る限り、熱の流れ、摩擦等の熱力学的仕事の不完全伝達に依るのであるから、熱源のエントロピー変化量はこれらの因子を含むものであるはずである。然るに上式は熱の流れのみのエントロピー増大であり、我々には了解できないものである。

*** エネルギー保存則からの疑問

このテキスト文については後に”熱力学テキストナンセンス集；例9”として取り上げている。そこでは、以上に述べた”我々の論理に依る限りの疑問”は、実はこの著者の論理がエネルギー保存則に矛盾していることにおいて誤っていることが示されている。

こうしたテキストの著者は、上式の不等号成立は熱効率の関係から証明し、そ

の物理学的説明を、” 高熱源での熱の授受が不可逆的であれば、全エントロピーが増加し、熱機関のエントロピーの増加は Q_2/T_2 より多い。これは、熱源から Q_2/T_2 のエントロピーが移った他に、余分なエントロピーが生まれた、発生した、とみることができる。低温熱源でのそれも同じく、熱機関で減少するエントロピーは熱源のエントロピー増加より少なく、ここでもエントロピーが発生する。さらに、摩擦や気体の自由膨張のような不可逆変化が起これば、それによってもエントロピーが発生する。このようなエントロピー発生合計額が上式である。” としている。

この説明は全般によく理解しにくい上に、結論は明らかにおかしい。なぜならば、” このようなエントロピー発生合計額が上式である ” ことは証明されていない、単に解釈しているだけである。あるいは、熱の流れのみに注目した全エントロピー変化を表す関係式が、果たして摩擦その他のエントロピー発生量も示し得るのか、証明がここには必要なのである。

さて我々の論理でこの問題を解いてみよう。問題の本質さえわかればよろしいのであるから、サイクルは二つの熱源間で働くカルノータイプとし、熱源（すでに指摘した熱源概念からすれば、ここでの熱源は” 外系 ” である）、系には自発変化は生じない、また仕事も体積仕事のみとすれば、いずれの系においてもその一般的なエントロピー変化は

$$dS = dQ/T + (dw + PdV)/T \quad (1)$$

で与えられる。但し、ここで注意すべき事がある。次の図中、状態 1、2、3、4 は可逆カルノーサイクルにおいての状態を示す。不可逆サイクルにおいては、例えば、2 から 3 への断熱変化は不可能である。その理由は断熱不可逆変化においては常にエントロピーは増加する故に 3 には行けず、例えば 3' の状態をとることになる。また状態 4' から 1、あるいは 4” から 1 への変化は、またも断熱変化故に 4” から 1 への変化のみが可能である。もし前者の変化をするとすれば、4' から高温等温線に断熱可逆変化をさせ（エントロピー変化ゼロ）、そして高温等温線上で体積を減少させて 1 に至る（エントロピー変化負）。すなわち、全

エントロピー変化は負となり、断熱不可逆変化とならない。従って、系の不可逆サイクルが 1、2、3、4 の状態を取るとすれば、系は 2 から 3、4 から 1 への変化は非断熱変化に依ることになる。また 1、2、3'、4'' のサイクルをとるとすれば 2 から 3'、4'' から 1 へは断熱変化である。もう一つ注意をしておこう。それはサイクルを表す図中の変化の経路は、どんな不可逆変化においても、その経路は表せないことにおいて、実際の変化のそれを表しているものではないことである。従って図中の 1、2、3、4 をつなぐ経路はカルノーのそれであるということである。

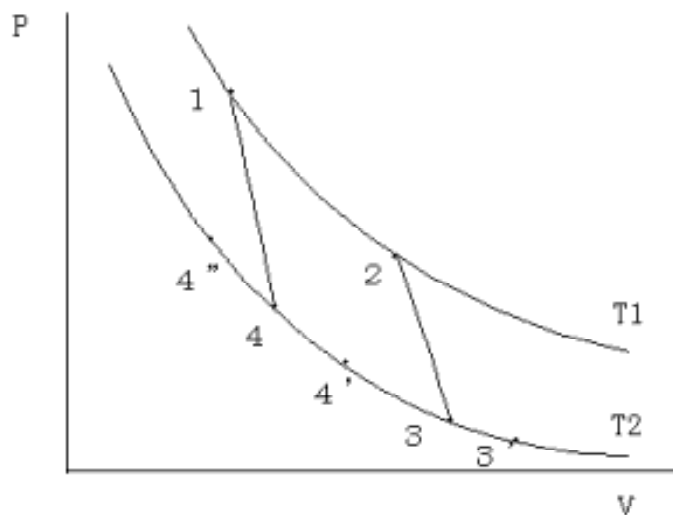


図 1 2

不可逆サイクルの変化を 1、2、3、4 とした場合の系、及び熱源の全エントロピー変化を求めることにする（註：より簡単な考察は、紀要論文 1 4 参照）。

1 から 2 における系のエントロピー変化は (1) より

$$d S_1 = d Q_1 / T_1 + (d w_1 + P_1 d V_1) / T_1 \quad (2)$$

この時、熱源におけるそれは

$$d S_1' = d Q_1' / T_1' + (d w_1' + P_1' d V_1') / T_1'$$

以後の各過程も同様に表せるから、系、熱源のそれぞれの全エントロピー変化は熱源はサイクルをしてはいない故、 Σ (\int) の記号は系のサイクルに対する熱源の変化を表す、とする。

$$\text{系} ; \Sigma \left(\int d S_i \right) = \Sigma \left(\int d Q_i / T_i + \int (d w_i + P_i d V_i) / T_i \right) \quad (3)$$

$$\text{熱源} ; \Sigma \left(\int d S_i' \right) = \Sigma \left(\int d Q_i' / T_i' + \int (d w_i' + P_i' d V_i') / T_i' \right) \quad (4)$$

ここで系はサイクルをしているから、 Σ ($\int d S_i$) = 0 である。従って

$$\Sigma \left(\int d Q_i / T_i \right) = - \Sigma \left(\int (d w_i + P_i d V_i) / T_i \right)$$

右辺はエントロピー生成項を考慮すれば、負であることが明らか。すなわち、

$$\therefore \Sigma \left(\int d Q_i / T_i \right) < 0 \quad (5)$$

ここで熱の流れに依る系、及び熱源の全エントロピー変化は（例えば、孤立系のエントロピー変化を表す関係式を参照されたい）次の関係にある。

$$\begin{aligned} & \Sigma \left(\int (d Q_i / T_i + d Q_i' / T_i') \right) \\ & = \Sigma \left(\int d Q_i (T_i' - T_i) / T_i T_i' \right) > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

但し、熱源の全エントロピー変化については、不可逆変化と言えどもエネルギー保存則が成立することから、 $d Q_i' = - d Q_i$ を考慮すれば

$$\Sigma \left(\int d Q_i' / T_i' \right) = \Sigma \left(\int (- d Q_i / T_i') \right) \quad (7)$$

この (7) の関係から (6) が導かれている。

さて (6) から

$$\Sigma \left(\int d Q_i / T_i \right) = \Sigma \left(\int d Q_i (T_i' - T_i) / T_i T_i' \right) - \Sigma \left(\int d Q_i' / T_i' \right) \quad (8)$$

ここで (5) を考慮すれば、(8) の右辺第一項は正であることは (6) から言え、従ってその第二項は負でなくてはならない。すなわち

$$\therefore \Sigma \left(\int d Q_i' / T_i' \right) > 0 \quad (9)$$

さて熱源の全エントロピー (4) を 今一度示すと

$$\begin{aligned} \text{熱源;} \quad \Sigma \left(\int d S_i' \right) &= \Sigma \left(\int d Q_i' / T_i' \right) \\ &+ \Sigma \left(\int (d w_i' + P_i' d V_i') / T_i' \right) \quad (4) \end{aligned}$$

(9) より第一項は正、そして第二項はエントロピー生成項故に、熱源の全エントロピー変化は正であることがわかる。この結果は明らかに我々が主張していた、不可逆過程における摩擦等のエントロピー増加項を含むものであり、我々の論理が正当であることを示すものである。不可逆サイクルを 1、2、3'、4" とした場合は断熱不可逆過程；2 から 3'、また 4" から 1 の過程で、(2) に相当した関係式において、 $d Q = d Q' = 0$ とすれば、全く同様の結果が得られることは明らかである。

*** エネルギー保存則関係を見ておこう

各過程のエネルギー保存則から以下の関係が成立している。

$$\begin{aligned} \text{系;} \quad d E_i &= d Q_i + d w_i = T d S_i - P d V_i \\ \text{熱源;} \quad d E_i' &= d Q_i' + d w_i' = T' d S_i' - P' d V_i' \end{aligned}$$

更に各過程の相互作用におけるエネルギー保存則関係から

$$d E_i + d E_{i'} = 0$$

$$d Q_i + d Q_{i'} = 0$$

$$d w_i + d w_{i'} = 0$$

従って (4) は次のように変形できる

$$\begin{aligned} \Sigma \left(\int d S_{i'} \right) &= \Sigma \left(\int d Q_{i'} / T_{i'} \right) \\ &\quad + \Sigma \left(\int (d w_{i'} + P_{i'} d V_{i'}) / T_{i'} \right) \\ &= \Sigma \left(\int (d Q_{i'} + d w_{i'}) / T_{i'} \right) \\ &\quad + \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} / T_{i'} \right) \\ &= \Sigma \left(\int d E_{i'} / T_{i'} \right) \\ &\quad + \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} / T_{i'} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Sigma \left(\int T_{i'} d S_{i'} \right) &= \Sigma \left(\int d E_{i'} \right) \\ &\quad + \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} \right) \quad (a) \end{aligned}$$

ここで系はサイクル故に $\Sigma \left(\int d E_i \right) = 0$ 、また全系についてのエネルギー保存則から

$$\Sigma \left(\int (d E_i + d E_{i'}) \right) = 0 \text{ 故}$$

$$\therefore \Sigma \left(\int d E_{i'} \right) = 0$$

従って (a) は

$$\begin{aligned} \Sigma \left(\int T_{i'} d S_{i'} \right) &= \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} \right) \\ \text{or } \Sigma \left(\int d S_{i'} \right) &= \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} / T_{i'} \right) \quad (4') \end{aligned}$$

<注意>

ここで、 $\Sigma \left(\int d S_{i'} \right) = \Sigma \left(\int d E_{i'} / T_{i'} \right) + \Sigma \left(\int P_{i'} d V_{i'} / T_{i'} \right)$ の第一項： $\Sigma \left(\int d E_{i'} / T_{i'} \right)$ は $\Sigma \left(\int d E_{i'} \right) = 0$ を以て、単純にゼロとはできない、と考えられるかも知れない。しかし、今系の1サイクルに対し

ての変化を $\Sigma (\int dE_{i'} / T_{i'}) = (\oint dE_{i'}) / T_{i'} = dE_{i'}' / T_{i'}$ とおけば明らかであるが、要するに熱源はこの時サイクルをしているわけではなく、系のサイクルに対して $\oint dE_{i'} = dE_{i'}'$ だけの内部エネルギー変化をしており、それがゼロであるということなのである。すなわち、積分記号は $T_{i'}$ にかかってはいないのである。この視点に立てば、(4') は次のように表すことが良いかも知れない。

$$T_{i'} \Sigma (\int dS_{i'}) = P_{i'} \Sigma (\int dV_{i'})$$

$$\text{or } \Sigma (\int dS_{i'}) = P_{i'} (\Sigma (\int dV_{i'})) / T_{i'} \quad (4')$$

$$(\because dE_{i'}' = T_{i'} dS_{i'}' - P_{i'} dV_{i'}' = 0) \quad \text{<注意終>}$$

すなわち熱源のエントロピー増加は熱源の熱力学的位置エネルギーの減少に関係付けられる。そしてエネルギー保存則の成立はもはや言うまでもないであろう。そして、明らかに系が仕事をしている限り、通常の熱力学テキストが言うような熱源間の熱の流れのみ、あるいは熱源に熱が生じたことに依るのみのエントロピー増加などは存在し得ないのである。

尚、以上のエントロピー変化を示す関係式は、(4) から熱源のエントロピー増大の物理学的意味が明らかであること、そして(4) はエネルギー保存則から(4') に変換されることに注意すべきである。特に(4') においては(4) における不可逆過程に関する dw' 、 dQ' 等がエネルギー保存則を適用されることによって、消去されていることが興味深い。すなわち系がサイクルするということは、そのサイクル終了後には系は元に戻っている故に、全系の変化の前後においてはそのサイクルは存在しないに等しく、従って変化は外界、熱源のみに起きていることになる。従って、詰まるところ、この熱源の変化は系との不可逆的相互作用に関係して生じながら、系の変化には無関係に熱源の状態変化で表せることになることを意味しているのである。このことをエントロピー変化決定の論理から見れば、エントロピー変化は可逆過程から算出されるもの故にその変化量は状態量で表される、すなわち不可逆過程の物理量、 dQ 、 dw 等は消去されるということでもあるのである。

更に、(4') はサイクル系、及び熱源からなる孤立系のエントロピー変化を

説明するものであるが、この結論はすでに第1章7節で考察した孤立系のエントロピー増大と異なって、孤立系にサイクル系があれば、そのサイクルに關与する外界の熱力学的な位置エネルギーの減少：熱力学的仕事の取り出し（熱の流れを介しての仕事取り出し）が、そのエントロピー増大の理由であるということである。そして、先の考察では系のサイクルを考慮していなかったことを思えば、この結論は興味深いものである。なぜならば、我々の周囲には実に多くのサイクル系が存在し、そのサイクル存在の意義は一体何かと問うことに対する一つの解であるように思われるからである。例えば、サイクルをしている系は外界に仕事をしながら、かつそれ自身のエントロピー増大は無いのであるから、現段階では直感的思考ではあるが、全系のエントロピー増大を抑える一つの機構ではないかと思われるのである。あるいはまた逆に、一つの系にとってはその形態維持をするにおいて、必要不可欠な在り方ではなかろうかと思うのである。もう一点ある。それは外界は内部エネルギー不変のまま、外界内の熱力学的な位置エネルギーを熱の流れを介して仕事に変えていることに関してのことである。即ち、通常系から仕事を取り出すことは、明らかに内部エネルギー変化を伴う為、その系と相互作用する他の系にも、内部エネルギー変化を来すことになる。このことはその他の系にも、既に見てきたように、その系が仕事をされても、あるいは熱力学的位置エネルギーを与えられるとしても、そこにはエントロピー生成が存在しなくてはならない故に、一般的にはエントロピー変化を来さざるを得ない。この結果、全系のエントロピー変化はより増大することになるのではないかということである。何れにしても、このサイクル系を含んだ孤立系のエントロピー増大の結論は今後の興味としては実に大きいものなのである。

ところで、いささか老婆心的議論ではあるが、以上の結論には気を付けなくてはならないことがある。それは状態量で表されていることを以て、この熱源のエントロピー増大は可逆順サイクルにおける熱源のエントロピー変化を表していると考えてはならない。なぜならば可逆サイクルであれば、系、及び熱源でやりとりされるエントロピー変化はどのような変化の過程であっても互いに相殺する故、仮に1サイクル後を考えたとしても、当然ながら全系のエントロピー変化はゼロである。あるいはもっと簡単に言えばサイクル：系、及び熱源からなる全系は孤立系故に、孤立系で可逆変化を考察してもそのエントロピー変化はゼロだからで

ある。これを我々の論理で示せば、可逆サイクルでは（４）式第二項はすでにゼロであり、従って（４）は可逆過程におけるクラウジウス（不）等式となり、従って第一項もまたゼロである。すなわち、以上のようなエネルギー保存則を用いた式変形は可逆サイクルには存在し得ないのである。

とは言え、それでも気になること、書いておきたいことがある。それは孤立系で可逆変化があれば、全系のエントロピー変化はゼロであると述べたが、例えば、今、カルノー可逆順サイクルを考えれば、サイクルは元に戻りながらも、仕事：変化を外系に残しているはずである。この時、外系の変化はどのように説明できるのであろうか？ 以下、この考察を行ってみよう。先ず、出入りする”熱”（可逆故に正確な表現ではない。いわば不可逆過程の熱に相当したエネルギーである）は両系で $dQ = T dS$ で表されることを考え、また紀要論文 14 でも用いたが、これまでの取り扱いと異なって、外系を一つの均一系とする。後者の条件については当初、系がサイクルするには少なくとも二つの熱源が必要であるため、熱源：外系を記述の如く、幾つかに分けて考えてきた。しかし、外系を一つの均一系としても、事実としてその状態を任意に変え得るし、また、要はサイクル系と外系とのエネルギー保存則に従った相互作用を考慮するのであるから、より簡明な表現が良いとして、この後者の記述法を採用した。

$$\text{サイクル系} \quad \oint dE = \oint T dS - \oint P dV = 0$$

$$\text{外系} \quad \oint dE' = \oint T' dS' - \oint P' dV' = 0$$

$$\therefore \oint dE + \oint dE' = 0 \quad ; \text{エネルギー保存則}$$

（但し、周回積分はサイクル系に対応した変化とする。すなわち外系はサイクルしていない故、その周回積分はサイクルする系に応じた変化量を意味する）

$$\text{注意：} T dS + T' dS' = 0, P dV + P' dV' = 0$$

（ \therefore 可逆、かつエネルギー保存則）

$$\therefore dS = -dS', dV = -dV'$$

$$\therefore \oint dS = 0 = -\oint dS', \oint dV = 0 = -\oint dV'$$

ここで、可逆サイクル、エネルギー保存則から（等温変化： $T = T'$ 、 $P = P'$ ）

’ 断熱変化： $T \neq T'$ （但し、 $dS = -dS' = 0$ 成立）、 $P = P'$ であるが、物理的意味を明確にするために、このような表現をしておく）常に $T dS + T' dS' = 0$ 、 $P dV + P' dV' = 0$ が成立している。そして $\oint dE = \oint dE' = 0$ より、 $\oint T dS = \oint P dV = \oint -T' dS' = -\oint P' dV'$ である。それ故、可逆順サイクルでは外系よりの”熱”： $\oint T dS > 0$ ”は全て仕事として外系へ出される故に $\oint P dV > 0$ （あるいは $(-\oint P dV) < 0$ ）、従って $\oint P' dV' < 0$ （あるいは $(-\oint P' dV') > 0$ ）、また $\oint T' dS' < 0$ である。このことは外系が仕事をされることを意味し（ $\oint dV' = 0$ 、従って外系が系のサイクル後に圧縮されているということにはならないことに注意）、この時、”熱”に相当したエネルギーが減少することを意味している。ここで一瞬、エントロピーの減少を考えてしまうが、そうではなく、エントロピー変化に関係付けられた”熱”の減少であることに気を付けなくてはならない。また、可逆逆サイクルにおいてはこの逆、すなわち熱力学的位置エネルギーが”熱”に変換され、それは増加することになる。即ち、可逆サイクルにおいては外系の”熱”： $T dS$ 、あるいは熱力学的位置エネルギーの増減がその変化を表していることがわかる。

ところで、我々はこの考察に入る前に、”サイクルは元に戻りながらも、仕事：変化を外系に残しているはずである”と考えていたのであるが、以上の結論は外系の体積変化は無いことになっており、また可逆過程であることから、各示強変数も変化がないのではないかと考えられる。つまり、外系そのものも何の状態変化も生じていない恐れがある。しかし、我々の素直な感覚：エネルギー保存則は系が仕事をする限り、その痕跡は外系に残ることを主張する。以下考察してみよう。先ず、以上の可逆サイクルではサイクル系は元に戻るが故に無いに等しいことを思えば、要は外系：一つの孤立系がその中で内部エネルギー一定の下に可逆変化（全ての示強変数を均衡させた変化とはならないことに注意：断熱可逆変化では温度は異なる）をしており、かつその変化は仕事と”熱”の互いの相殺変化である。しかし、これら外系に出入りする仕事、”熱”はサイクル系に依って定められているものである。従って、もし、ここで安易な思考に走るとすれば、外系もサイクル系に合わせたサイクル変化をし、それはサイクル系の可逆逆サイクル変化をしているのではないかと考えてしまうであろう。しかし、それは

出来ない。なぜならば、サイクル系が等温膨張をする際には外系は確かに可逆的な等温圧縮過程：圧力均衡は可能である。然るに、これに続くサイクル系の断熱膨張においては、外系は断熱圧縮をされることになるが、この時、サイクル系、外系は断熱故に可能な、互いに異なる温度変化をすることになる。従って、この後に続くサイクル系の等温圧縮過程においては、外系は、もはやサイクル系と可逆的な過程を共に出来ないのである。この為に、サイクル系等温圧縮過程に対してはサイクル系と等温にある新しい外系を用意しなくてはならないことになる（このことが正に熱機関の特徴：二つ以上の熱源、を表しているとも言える。しかし、既に述べたように、外系を一つとして考えることについては、要は系とのエネルギー変化に関する相互作用を考察できれば十分であることから、論理展開上は何の問題もない）。これ以降のサイクル系の断熱圧縮に対しては、断熱膨張時同様、外系は温度は異なるが、サイクル系に追従した可逆過程を経ることが可能である。以上のことから、外系はサイクル系がサイクルを行う時、外系は一つの系のみではそのサイクルに追従できず、従ってサイクルすることはできないのである。そして、この二つの外系を理想気体とすれば、そのP-V空間上での変化は一つの外系については、高温での等温圧縮、それに続く断熱圧縮線、また残る一つの外系については、低温での等温膨張、それに続く断熱膨張線で表され、それぞれの線とV軸とが囲む面積差が、外系がサイクル系から受けた仕事量を表す。明らかに前者の面積が大きい故に外系が仕事をされたことは明らかである。そして、サイクル系がサイクルを終了した時の外系の変化は最初期より高温、圧縮された一つの外系と最初期より低温、膨張したもう一つの外系が存在していることになる。そして、これら二つの外系の体積変化の総和は、今までの考察が示すようにゼロであることが分かる。更に、既に言及したようにサイクル系は無いに等しいことを思えば、これら二つの外系1, 2が全体として、 $\int dE' = 0$: $\int T_1' dS_1' + \int T_2' dS_2' = \int P_1' dV_1' + \int P_2' dV_2'$ の関係を保った変化をしているということになり、また二つの外系間に熱力学的位置エネルギー差が無ければ、変化の方向は可逆故に論外としても、変化そのものが生じ得ないことが分かる。

以上の考察を踏まえ、あらためて孤立系不可逆変化とは何かをまとめておけば、それは不可逆サイクルが存在する場合には、系内の熱力学的位置エネルギー減少

に依るエントロピー増大があり、また不可逆サイクルが存在しない場合（第 1 章 7 節）には、自発過程を伴う場合にはこの熱力学的位置エネルギー減少に依るエントロピー増大も存在するが、そうでない場合には、熱の流れに依る、そして摩擦的要因によるエントロピー増大がある変化であることになる。詰まるところ、孤立系の不可逆変化におけるエントロピー増大は熱力学的位置エネルギー減少、熱の流れ、摩擦的エントロピー生成を意味することになる。

2 - 7 発熱反応と吸熱反応

我々の論理からすれば、これらの反応はいずれも自発変化である。反応の自発性の観点からすれば、これらの反応の理解は歴史的にみても決して容易なものではなかったが、我々の熱力学からみれば、以下のように実に明快にその定義を下せるのである。簡単に定圧反応熱に関して論じておく。

$$d E = d Q_P - P d V \quad (\text{定圧不可逆})$$

$$= T d S - P d V + \sum \mu d n \quad (\text{定圧可逆})$$

$$\therefore d H_P = d E + P d V = T d S + \sum \mu d n$$

可逆、不可逆関係から、 $d Q_P = d E + P d V = T d S + \sum \mu d n$ 故

$$\therefore d H_P = d Q_P = T d S + \sum \mu d n$$

$$\text{or} \quad d S = d H_P / T - \sum \mu d n / T$$

この結論の価値は、従来の熱力学が測定していた反応熱： $d H_P$ が系のエントロピー変化、及び化学変化による熱力学的位置エネルギー変化から成ることを証明していることにある。あるいは系のエントロピー変化は反応熱、及び系の化学組成変化から定まるとも言える。そして化学変化があれば最大最小仕事の原理から、 $\sum \mu d n < 0$ であるから、それは系の全エントロピーの増加に寄与することわかる。このことは我々の熱力学では、すでに自発変化の理解から当然なのであるが、従来の熱力学においては直感的理解に留まっていたことであり、その論理的証明は示し得なかったことである。

さて、上式は以下のようにも書ける。

$$\sum \mu d n - d H_P = - T d S$$

ここで $d E - T d S + P d V = d G_{TP} = \sum \mu d n$ であるから

$$d G_{TP} - d H_P = - T d S$$

$$\text{or} \quad d H_P - T d S = d G_{TP}$$

この関係はルイス・ランドル：熱力学（岩波：三宅、田所訳、p p 1 6 4）にお

いて述べられている事柄、すなわち”仕事の生産のために化学反応をもっとも効率よく利用するのは、その反応熱の全てを仕事に転換することである”ことが不可能であることを、ルイス・ランドルの説明より、より論理的正確性を以て説明するものである。すなわち彼らの場合、可逆不可逆概念が曖昧である故に、 dH_P は不可逆過程量、 dG_{TP} （彼らは dF としている）可逆過程量（彼らにとって電池反応は可逆反応である）として、従って異なる過程の物理量を以て比較しているが、我々の場合はこの互いに異なる物理量の比較は論理的に何の問題もなく、比較可能であることが明らかである。

更に次の式変形をする

$$dQ_P = T dS + \sum \mu dn$$

$$\therefore dQ_P / T = dS_e = dS + \sum \mu dn / T$$

$$= dS - dS_i$$

ここで、発熱（ $dQ_P < 0$ ）、吸熱（ $dQ_P > 0$ ）、及び $dS_i > 0$ を考慮すれば

発熱反応 $dS_e < 0$ 、従って dS の正負は反応に依る

吸熱反応 $dS_e > 0$ 、従って $dS > 0$

これより吸熱反応は熱の吸収と同時に、系の全エントロピー変化が常に正值を取ることがわかる。この結論もまた従来の熱力学が示せなかったことである。

3 諸問題の具体的解法 - 2

3 - 1 相変化、そして状態平衡成立条件

我々の熱力学論理は現実の変化；不可逆変化にその表式を与えたことによって、実際の変化を記述でき、そしてその実際に生じた変化を、その一方で系の状態変数で表すこと；可逆表示できることが、その大きな特徴であることは、今までの論述から明らかであろう。こうした特徴は例えば、ある適当な真空容器内に純物質液体を入れ、それを一定圧の下に加熱するとどうなるか、等の粒子数変化を伴う変化を考察するにおいても、全く同様に処理できるのである。

$$d E = d Q - P d V \quad (P ; \text{一定 不可逆}) \quad (a)$$

$$= T d S - P d V + \sum \mu d n \quad (P ; \text{一定 可逆}) \quad (b)$$

$$\therefore d S = d Q / T - \sum \mu d n / T \quad (c)$$

ここで、不可逆の関係式が粒子数変化の項を含んでいないことに注意しよう。すなわち、この変化はすでに定義した自発変化であるから、 $d S$ 式の第二項はエントロピー生成項故に正值でなくてはならない。またここでの取り扱いは定圧条件を入れているが、これは必ずしも必要なことではない。すなわちこの変化を定圧で行わないとしても、その場合は単にエントロピー変化を表す上式に $(d w + P d V) / T$ の項を加えればよいだけであり、またこの項が粒子数変化を考察する以下のそれに何の影響も与えないのである。要するに定圧としたことは、従来のこの問題に対する考察の仕方準じただけのことには過ぎない（尚、液相、気相の形成に留意したければ、 $P d V = P (d V_l + d V_g)$ 、 $T d S = T (d S_l + d S_g)$ とすれば良い）。

$$d n = d n_l + d n_g = 0$$

$$\therefore d G_{TP} = \sum \mu d n = (\mu_l - \mu_g) d n_l \leq 0$$

*** $d G_{TP} = \sum \mu d n = (\mu_l - \mu_g) d n_l < 0$ についての補足

論理に厳格、あるいは忠実であろうとすれば、以上の関係式は多少の疑問が残るものと思われるので一言注意しておこう。すなわち、今までの論理では不可逆過程のあるエネルギー変化； $d w$ に対して、可逆的にそれを見た時、それ； $d w$ に対応したエネルギー変化を $X d x$ とすれば、最大最小仕事の原理から

$$d w \geq X d x \quad (\text{今の場合 } X d x = d G_{TP} = \sum \mu d n)$$

ここで、 $d w = 0$ である時、上の関係式が得られるわけであるが、今の場合のように系内に相変化、あるいは化学変化がある時、不可逆過程における $d w$ は、不可逆式が外系とのエネルギー相互作用関係を表すもの故、本来記述し得ないものである。従って、以上の最大最小仕事の原理は適用できないのではないか、という疑問が生じるであろう。著者としても当然の疑問と思われる。以下、このことを考察しておこう。

先ず、考察対象である系を互いに等温等圧下で相互作用をしている気相と液相の二つから成ると考える。また、これら全系はその外系と熱的、力学的相互作用のみとする。そうすると、例えば、気相でのエネルギー変化は $d E_g = d Q_g + d Q_{g \cdot ex} - P d V_g + d w_g = T d S_g - P d V_g + \mu_g d n_g$ となる。但し、 $d Q_g$ 、 $d Q_{g \cdot ex}$ は気相の液層、外系との熱交換を意味し、 $d w$ は気、液相間の粒子移動によるエネルギー変化である。また、気-液系間の体積仕事は互いに等圧故、存在しない。

$$\begin{aligned} d E &= d E_g + d E_l \\ &= d Q_T - P d V_T + d w_g + d w_l \quad (\text{不可逆、 } T : \text{Total}) \\ (\text{但し、 } d Q_T &= d Q_g + d Q_{g \cdot ex} + d Q_l + d Q_{l \cdot ex} = d Q_{g \cdot ex} + d Q_{l \cdot ex} \\ &\because d Q_g + d Q_l = 0 : \text{エネルギー保存則} \\ &\text{また } P d V_T = P (d V_g + d V_l) \quad) \\ &= T d S_T - P d V_T + \mu_g d n_g + \mu_l d n_l \quad (\text{可逆}) \\ \therefore d S_T &= d Q_T / T + (d w_g - \mu_g d n_g) / T + (d w_l - \mu_l d n_l) / T \\ &= d Q_T / T + (-\mu_g d n_g) / T + (-\mu_l d n_l) / T \\ &= d Q_T / T - \sum \mu d n / T \end{aligned}$$

従って、求める関係が得られた。但し、ここで、不可逆式中、粒子移動に関するエネルギー保存則 $d w_g + d w_l = 0$ が成立していることに注意。要するに、この考察は系内の変化：相変化、化学反応等々は外系との間では熱、体積仕事しかエネルギー交換をしていないこと、また系間のエネルギー交換はエネルギー保存則によって、不可逆過程のそれは、互いに相殺されることに依っていることがわかる。

さて、各 μ_i は S 、 V 、各 n_i の関数であるが、その関数形は不明であるから、次のような場合分けをして考察する。

$$\begin{array}{ll} \mu_l < \mu_g \text{ の時} & d n_l > 0 \\ \mu_l > \mu_g & d n_l < 0 \end{array}$$

すなわち、液体のケミカルポテンシャルが小さければ液化し、また気体のケミカルポテンシャルが小さければ気化が生じて、系は当該圧力、温度の下に自発的に状態平衡に至る。この時変化は $d G_{TP} < 0$ によって生じている故、平衡に至れば $d G_{TP} = 0$ 、あるいは $\mu_l = \mu_g$ であり、従って不変： $d n_l = 0$ である。このことは既に第2章第5節：エントロピー生成と平衡到達条件で述べたことであり、極めて当然のことと思われるのであるが、この相変化の現象においては実に興味深いことが生じるのである。すなわち、一定圧、一定温度におかれた液体は確かに以上の不可逆過程によって、いわゆる気液平衡に到達するのであるが、この平衡到達後、定圧下で更に熱を加えていくと定温を保ったまま系は気相への移行、あるいは体積変化、いわゆる相変化を生じるのである。従って、すでに述べてきたように平衡に至れば不可逆式は存在しない、とは言えない。要するに、今までの考察の有り様からすれば TP 一定かつ、 $d G_{TP} = 0$ であれば系は平衡、すなわち不変であるべきなのであるが、ここでは $d G_{TP} = 0$ に到達しながら、事実として生じている（不可逆過程）熱の流れ： $d Q$ に応じたエントロピー変化： $d S = d Q / T \neq 0$ 、そして体積変化、従って $d n_l$ 変化があるのである。それ故、相変化

とは $dG_{TP} = 0$ 、かつ $dn_1 \neq 0$ である変化、すなわち $\mu_1 = \mu_g$ である変化ということになる。

ここで、従来の熱力学における相変化の考察は系を2変数、あるいは3変数で処理しているかどうかが多岐であるから、以下のように変数の数を明確に示して以上の考察の有り様を明らかにしておこう。即ち、 G は変数の数からして、本来 $G = G(T, P, n_1, n_g)$ で表されるべきものであるから、以下のような関係が成立している。

$$\begin{aligned}
 dn &= dn_1 + dn_g = 0 \\
 G(T, P, n_1, n_g) &= G_1(T, P, n_1) + G_g(T, P, n_g) \\
 &= G_1(T, P, n_1) + G'_g(T, P, n_1) \\
 &= G'(T, P, n_1) \\
 \therefore dG'(T, P, n_1) &= \left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_{P, n_1} dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial P}\right)_{T, n_1} dP \\
 &\quad + \left(\frac{\partial G'}{\partial n_1}\right)_{T, P} dn_1 \\
 &= dG'_{n_1} + \left(\frac{\partial G'}{\partial n_1}\right)_{T, P} dn_1 \\
 &= dG'_{n_1} + \left(\left(\frac{\partial}{\partial n_1}\right)(G_1(T, P, n_1))\right. \\
 &\quad \left.+ G_g(T, P, n_g)\right)_{T, P} dn_1 \\
 &= dG'_{n_1} + \left(\left(\frac{\partial}{\partial n_1}\right)(G_1(T, P, n_1))\right)_{T, P} dn_1 \\
 &\quad - \left(\left(\frac{\partial}{\partial n_g}\right)(G_g(T, P, n_g))\right)_{T, P} dn_1 \\
 &= dG'_{n_1} + (\mu_1 - \mu_g) dn_1
 \end{aligned}$$

すなわち、右辺第一項 dG'_{n_1} は粒子数変化に依らない変化量、従って系を2変数と見た場合の dG であるから、これは TP 一定から明らかに $dG'_{n_1} = 0$ 。そして、系を3変数系として見た場合の、すなわち今まで用いてきた表記： dG_{TP} は $dG_{TP} = dG_{TP}(T, P, n_1)$ であるから、この関係において、我々は $dG_{TP}(T, P, n_1) = (\mu_1 - \mu_g) dn_1 = 0$ の成立条件を考察していたのである。すなわち、 TP 一定、かつ $dG_{TP}(T, P, n_1) = 0$ 条件下（3変数系故に論理的には、系は変化し得ない！）での変化の可能性があるかどうかを考察していたのである。その結果、事実として $dG_{TP}(T, P, n_1) = 0$ でありながら、依然として系は外界と熱的交換をし、あるいは体積変化を生じているのであるから、 $dn_1 \neq 0$ ($dV \neq$

0)、 $\mu_l = \mu_g$ の変化：相変化が存在することを知ったわけである。

さて、議論を元に戻して、この相変化をエントロピー生成の視点から見れば (c) より、 $dS = dQ/T - \sum \mu dn/T = dQ/T$ ($\because dG_{TP} = \sum \mu dn = 0$) であるから、液体の気体に代わる変化はそのエントロピー変化に寄与しないことになる。即ち、いわゆるエントロピー生成項は存在しない。このことは 2-3 節ですでに考察した 2 変数系での定積、あるいは定圧でのエントロピー変化が系に出入りした熱量（正しくは状態量：内部エネルギー変化、あるいはエンタルピー変化）のみから求まり、エントロピー生成を伴っていないことに同じである。そして、融点、沸点における相変化のエントロピー変化は (a) (b) から

$$\begin{aligned} dQ &= dE + P dV = dH_P \\ \therefore dS &= dQ/T = dH_P/T \end{aligned}$$

となり、吸収された熱：潜熱のみで決まることが分かる。そして、従来の熱力学がこの相変化を以て可逆変化の例として取り上げていた理由も、以上のことから理解されるであろう、すなわち”エントロピー変化は熱（潜熱）のみで決まっている”のである。しかし、これはやはり、どこまでも不可逆変化であるとするのが正しい。即ち、熱はあくまで不可逆的に系と外界間に流れているのであり

（このことは系、外界の変化を孤立系として記述すれば、明らかにエントロピー増大を来たし、その不可逆変化であることが示せる）、それが、すでに幾度か言及したが、定温定圧下での測定に依っているが為に可逆的に決められている、換言すれば、状態量：エンタルピー変化で表されているに過ぎないのである。従って上述の”エントロピー変化は熱のみで決まっている”は正しくは”エントロピー変化は状態量、エンタルピー変化から決まっている”となる。もし、このことが理解されないのであれば、熱力学第二法則、すなわち不可逆過程においてはエントロピー変化は熱のみでは決まらない： $T dS > dQ$ を決して理解することは出来ないであろう。

*** 相変化を $T V n$ 3 変数系としてみる

相変化においては $T P$ 一定下で体積変化を来すこと、従って、その変化は粒子数不変の $T V$ 2 変数系として捉えれば相変化の各状態が記述可能、従って $T V$ 状態図においては、 $T P$ 状態図と異なって、相変化状態が $T V$ の値変化に 1 : 1 対応をしている。こうした視点から、従来の熱力学には相変化を $T V$ 2 変数系として捉える立場がある。ここではこの立場に関しての考察が可能であるように、系を先ず正しく $T V n$ 3 変数系とみて処理し、その結果から $T V$ 2 変数で系を見ることの意味を考えてみる。

系をその粒子数変化を考慮して、 $T V n$ の 3 変数系として取り扱うとすれば、先ず相変化におけるエネルギー保存則から

$$d E = d Q_P - P d V \quad (\text{定温定圧不可逆}) \quad (a)$$

$$= T d S - P d V + \sum \mu d n \quad (\text{定温定圧可逆}) \quad (b)$$

ここで、可逆過程でのギブス、ヘルムホルツの自由エネルギー変化を考えれば

$$d G = V d P - S d T + \sum \mu d n$$

$$\therefore d G_{TP} = \sum \mu_{TP} d n_{TP}$$

$$d F = -P d V - S d T + \sum \mu d n$$

$$\therefore d F_T = -P_T d V_T + \sum \mu_T d n_T$$

$$\text{or } d F_{TV} = \sum \mu_{TV} d n_{TV}$$

(通常 $T V n$ 系におけるヘルムホルツ自由エネルギーは $d F_{TV} = \sum \mu_{TV} d n_{TV}$ として初めて、その物理的意味が明らかになる。しかし、 $T V$ 一定での粒子数変化： $d n_{TV}$ は想定しにくい為に通常考察されることはない：定積で粒子数を変化させることは困難である)

$d F_T$ は、事実としての相変化を考慮すれば、 $T P$ 一定で系が体積変化を生じている時の相変化での変化量： $d F_{TP}$ に等しく、また同じく $T P$ 一定下で $d V_T = d V_{TP} \neq 0$ でもあるから、 $\sum \mu_T d n_T = (\mu_{T1} - \mu_{Tg}) d n_{T1}$ を考慮すれば、ここで

は、系は3変数系故に $dn_{T1} = dn_{TP1}(V) \neq 0$ が成立している。従って

$$\begin{aligned} dF_T &= -P_T dV_T + \sum \mu_T dn_T \\ &= dF_{TP} \\ &= -P_T dV_{TP} + \sum \mu_{TP} dn_{TP} \\ \therefore dF_{TP} + P_T dV_{TP} &= \sum \mu_T dn_T = \sum \mu_{TP} dn_{TP} = dG_{TP} \end{aligned}$$

すでに考察したように相平衡では $\mu_{TP1} = \mu_{TPg}$ 成立故、 $dG_{TP} = 0$ 。そして $dn_{T1} = dn_{TP1}(V) \neq 0$ であるから

$$\begin{aligned} dG_{TP} &= \sum \mu_{TP} dn_{TP} = \sum \mu_T dn_T = (\mu_{T1} - \mu_{Tg}) dn_{T1} = 0 \text{ 故} \\ \therefore \mu_{T1} &= \mu_{Tg} \end{aligned}$$

この関係は明らかに TP 一定下で成立しているもの故に

$$\mu_{T1} = \mu_{TP1} = \mu_{Tg} = \mu_{TPg}$$

すなわち、事実として TP 一定下で生じる、いわゆる相平衡においては、TVn系、あるいは TPn系、何れの系においても、気液両相のケミカルポテンシャルは対応する各気相、あるいは液相のそれは全く同じものであり、かつ互いに両相で等しいことがわかる。そして、TP一定、かつV一定とすれば、すなわち3変数固定故、相変化は起きない。また、TPn系で相変化が生じている時には $dG_{TP} = 0$ であるが、これを $dF_T = dF_{TP}$ で見れば、すなわち、V、あるいはnが変化している時、 $dG_{TP} = 0 = \sum \mu_{TP} dn_{TP}$ であるから

$$\begin{aligned} dF_{TP} + P_T dV_{TP} &= \sum \mu_T dn_T = \sum \mu_{TP} dn_{TP} = dG_{TP} \quad \text{より} \\ dF_T &= dF_{TP} = -P_T dV_{TP} \end{aligned}$$

従って、ヘルムホルツの自由エネルギー変化： $dF_T (= dF_{TP})$ は TPn系において、TP一定下で系の体積増加と共に減少することがわかる。これはまた粒

子数変化を考慮しない、P一定でのTV2変数系としてみた場合のそれに等しいことは言うまでもない（但し、この観点は系の状態関数を構成する状態変数：体積のみが変化することを認める立場になる故、エネルギー保存則からは容認出来ないものである：後節3-2参照）。この理由は要するに粒子数変化に関わるギブス自由エネルギー変化が何れの系で相変化を見ても、ゼロであることに起因していることは以上の考察から明らかであろう。また系のエントロピー変化は次式（a）（b）から明らかにTPn系、TVn系で等しいことが分かる。すなわちTP一定で吸収される熱：潜熱、正しくは状態量であるエンタルピー変化は体積変化が存在しても同じであるから、そのエントロピー変化も同じであることが分かる。要するにTPn、あるいはTVn何れの系表示をしたところで、生じている相変化は全く同じ現象であることに過ぎないのである。

$$dE = dQ_P - P dV \quad (a)$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu d n \quad (b)$$

$$\therefore dH_{TP} = dQ_{TP} = dQ_P = dE_{TP} + P dV_{TP}$$

$$= T dS_{TP} + \sum \mu_{TP} d n_{TP}$$

$$= T dS_{TP} + (\mu_{Tl} - \mu_{Tg}) d n_{Tl}$$

$$= T dS_{TP} \quad (\because \mu_{Tl} = \mu_{Tg})$$

$$dS_{TP} = dH_{TP}/T = (dE_{TP} + P_T dV_{TP})/T$$

$$= (dE_{TP} - dF_{TP})/T$$

詰まるところ、相変化を総粒子数不変を以て、TV2変数系で見ると、それに伴うエンタルピー変化、あるいはエントロピー変化は、系を正しく3変数系として捉えたTPn、あるいはTVn変数系として見た場合のそれに等しく、一見何ら問題はないように見えるが、しかし、文中に既に指摘したように、この2変数系処理は”系の状態関数を構成する状態変数：体積のみが変化することを認める立場になる故、エネルギー保存則からは容認出来ないものである”ということであり、また、それと同時に相変化の生じる理由、すなわち両相におけるケミカルポテンシャルが互いに等しいこと、が2変数系として見る限り、不明であるということである。

3 - 2 系の記述：変数の数

これまでに系の記述について、すなわち系の（独立）変数の数をどのように取るかにおいて、エンタルピー変化、あるいはエントロピー変化が異なるという問題が出てきている。例えば、先に述べた潜熱、あるいは後に述べる反応熱の扱いにおいても、系は実質 3 変数系でありながら、従来の熱力学は 2 変数系扱いをしている。ここでは系の記述：変数の数を変えるとどのような事態が生じるのか、考察しておこう。

従来の 2 変数扱いは

$$dE = dQ_P - P dV \quad (\text{定温定圧不可逆})$$

$$= T dS - P dV \quad (\text{定温定圧可逆})$$

$$dH_P = dE + P dV = dQ_P = T dS$$

$$\therefore dS = dH_P / T = dQ_P / T$$

3 変数以上の系の場合、3 変数以上の系のエントロピー変化を dS_{TP} とすれば、最大最小仕事の原理を考慮して

$$dE = dQ_P - P dV \quad (\text{定温定圧不可逆})$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu d n \quad (\text{定温定圧可逆})$$

$$\therefore dH_P (= dH_{TP}) = dE + P dV$$

$$= dQ_P (= dQ_{TP})$$

$$= T dS_{TP} + \sum \mu d n$$

$$\therefore dS_{TP} = (dH_P - \sum \mu d n_{TP}) / T = (dQ_P - \sum \mu d n_{TP}) / T$$

$$= dS - \sum \mu d n_{TP} / T \quad (dS : 2 \text{ 変数系のエントロピー変化})$$

$$\therefore dS_{TP} - dS = - \sum \mu d n_{TP} / T (> 0)$$

$$(\text{or } T dS_{TP} - T dS = T dS_{TP} - dH_P (= dH_{TP}))$$

$$= - dG_{TP} = - \sum \mu d n_{TP} (> 0)$$

すなわち、3 変数以上の系においては、定圧でのエンタルピー変化は 2 変数系のそれと

同じでありながら、そのエントロピー変化は2変数系のそれよりも大きい。そしてその物理学的意味は3変数系においては組成変化によるエントロピー生成があることであり、そしてその差は自由エネルギー減少分に等しいことがわかる。従って、従来の、相変化におけるエントロピー変化、あるいは化学変化におけるエントロピー変化は3変数系で見れば、更に大きいエントロピー変化を来しているということになる。しかし、このことは以下に論じられるように、従来の熱力学は、実に滑稽なことのだが、この結論に矛盾しないような、それでいて論理的には誤りと言える論理を駆使して、正しい結果を得ているのである。

さて、以上の変数の数の問題は2変数一定の変化：等温等圧変化において見られたものであるから、ここで等温等圧変化の例をみておく。

1) 相変化

系に熱を加えても温度変化は無い。外系の温度変化から吸収熱量を測定する。この時実際的に等温等圧であるから系が2変数系であれば、変化は不可能。然るに実際に体積等の変化が起きている故に、系は3変数以上の系ということになる。

系が実質2変数系であれば、例えば定温定圧等の2変数固定であれば全ての状態変数は全微分の知識から全て不変でなくてはならない。あるいは変化は生じ得ない。ここで、従来の熱力学が、2変数系で見ると相変化の本来生ずるはずのないエントロピー変化（エンタルピー変化も従来の熱力学論理からすればゼロでなくてはならない）を dH_{VAP}/T とする理由を考察すれば、余り明らかとは言えないが、一つには単にカルノーサイクルの誤った理解、類推から、“等温での熱量変化はエントロピー変化に等しい”としているのではないかと思われるような熱力学テキストに出会うことが多い。要するに、この取り扱いではエントロピー変化が熱のみで決まる故、それは可逆過程を考慮していることになるが、果たして相変化は可逆的变化と言えるか、我々には疑問である。そこで、この問題は従来の熱力学が可逆不可逆概念を具体的にどのように捉えているかを知るに良い機会と思われるので、以下検討してみよう。

ルイス・ランダー熱力学（p p 120、123）では次のような記述が見ら

れる。すなわち、融点に関してのものではあるが、”二つの相が平衡にあれば、外界の温度を無限小だけ上昇させれば固体が融解し、また無限小だけ降下させると液体が凝固し、、、何れの方角にも進む故に、融点における融解は可逆過程である”、また化学反応に関しては、”水銀と塩素から塩化水銀を生成するような化学反応を考えると、この過程は極めて不可逆であるから、反応から生じたエントロピー変化を反応熱から計算すべきではない。しかしながら、この反応が起こるような電池を組み立て、この電池の起電力を外部の起電力と釣り合わせるならば、、、反応は可逆となる”。すなわち、可逆変化は実際には不可能であると断りながらも、現象によっては、つまり相変化、酸化還元反応などはその可逆的取り扱いが可能な系が存在するとしている。しかし、こうした論理はすでに述べたことでもあるが、前者においては固化、あるいは液化する限り、明らかな熱の流れが存在し、不可逆過程そのものである。また後者においては微小電流に応じた変化は発熱、あるいは吸熱も生じないと見られ、確かに可逆と言えるが、しかし、それはあくまで、そのような変化の生じ得ない範囲という近似的な取り扱いであり、この近似的扱いという点において、それは確かな不可逆変化であると考えてことに間違いはないのである。そして、ルイス・ランダールの可逆・不可逆概念は変化が正逆何れの方角にも生じ得、かつその1サイクルにおいて系、外界何れにも変化が残らないことにあるが、我々が主張するそれは、結果的には同様の概念に至りはするが、しかし、その本質は系の変化そのものが状態変数で記述可能ということにある。すなわち、変化のサイクルなどは考察の当初にはない。それ故、前者における熱の流れの存在は明らかに記述不可能故に不可逆であり、また後者においては近似的記述ということにおいて、同じく不可逆なのである。

また、従来の熱力学が、時に相変化を T 、 V 2 変数で見ていることについて考察しておけば、確かに 2 変数で系は記述可能である (T P 系表示では例えば、気液平衡は一つの線で表されるが、 T V 系表示では一つの平面領域として表される。あるいは $dG_{TP} = 0$: 変化無し、即ち記述不可に対して、 $dF_{TP} \neq 0$ 、 F : ヘルムホルツ自由エネルギー、即ち記述可) が、この時の体積 V は系の他の状態変数、例えば T 、 P で表される関数ではなく (もし、そうであるとすれば、 T P 一定で生じている体積変化は 2 変数系故に説明不可である)、それは T 、 E あるいは

は T 、 S 等で表される関数である。つまり $dE = T dS - P dV$ より、 $dV = T dS / P - dE / P$ 故、 $V(E(T, V), S(T, V)) = V(T, E) = V(T, S)$ である。従って、2変数表示 $dF = -P dV - S dT$ より、 $dF_{TP} = -P dV \neq 0$ が言える。このことが従来の熱力学において、相変化は T, V 相図で T, P 一定でも変化は記述可能、すなわち系の V 変化による記述は相記述に 1 : 1 対応をしているとする理由である。然るに実際の変化そのものを考えれば、仮に T 、 V の 2 変数系として系の変化を見るとき、 T 、 P 2 変数で見た場合相変化においては T, P 一定の下に体積は変化すると同様に、一定 T の下で V 変化をさせても、相変化する限り、系の P は明らかに不変である。つまり、状態の記述はできても、2 変数で系を記述する限り、なぜ V が変化可能であるかを説明できないことは全く同じである。つまり、ここには系の記述可能性と系の変化可能性との関連が失われているという事態が生じている。そして後者、系の変化可能性が関連付けられていない系の記述は、詰まるところ、それは 1 変数のみが増加しており、それはエネルギー保存則に反することを意味する。

しかし、以上の批判は、多分次の反論があると思われる。すなわち、 $dE = T dS - P dV$ (系の記述可能性から成立) において体積変化、従って $P dV$ から、 dE 、あるいは dS の変化を主張し、従ってエネルギー保存則には矛盾しない、と。然るに、ここで我々は熱力学成立においては先ず第一に系には E 、 S 等の抽象化された状態変数存在以前に、系の状態変数、言うならば非抽象的状态変数に依る状態関数の存在を前提していることを言わなくてはならない。この関数存在があつて初めて、系の変化が各状態変数変化によって変化可能、関連付けられているのである。即ち、ただ一つの状態変数： V のみの変化などは存在し得ないのである。

ここにおいて、今少し考察しておくべきことは、” $dE = T dS - P dV$ (系の記述可能性から成立) での体積変化、従って $P dV$ から、 dE 、あるいは dS の変化を主張し、従ってエネルギー保存則には矛盾しない” という立場についてである。我々はこの立場を、状態関数の存在、エネルギー保存則に反するとして、ある意味では安易に破棄したのであるが、ここには今少しの説明不足の感があるのである。すなわち、なぜ状態関数の満足の代わりに dS 、あるいは dE の変化は認められないのか？もしこれらの変化が認められるのであれば系は明らかに

エネルギー保存則を満足していることになるのであり、従ってここにはより詳細な説明が必要とされているように思われる。そこで以下のような考察を行ってみた。今 T 、 P 2 変数系で考えると、残る一つの状態変数、すなわち T 、 P の状態関数： X は

$$X = X(T, P), \text{ これより } T = T(X, P), \quad P = P(X, T) \quad (1)$$

熱力学においてはここに更に内部エネルギー： E

$$E = E(T, P)$$

がただ一つ存在すること： E に関して 1 次関数の存在を主張する。従って

$$E = E(T, P) = E(X, T) = E(X, P)$$

$$T = T(E, P), \quad P = P(E, T), \quad X = X(E, T) = X(E, P) \quad (2)$$

エントロピー： S の導入はカラセオドリーの原理、あるいはカルノーサイクルを用いて ($dE = T dS - P dV$ から、 $V = X$ として)

$$S = S(E(T, P), X) = S(E(T, P(X, T)), X)$$

$$= S(X, T) = S(X, P)$$

$$= S(T, P) = S(E, T) = S(E, P) = S(E, X) \quad (3)$$

従って内部エネルギーには以下の関係が加わる

$$E = E(S, T) = E(S, P) = E(S, X) \quad (4)$$

以上の変数関係を見れば、特に (3) (4) では

$$S = S(E, T) = S(E, P) = S(E, X)$$

$$E = E(S, T) = E(S, P) = E(S, X) \quad (5)$$

(5) の関係は、各関数の変数関係上、明らかに状態関数： (1) の存在、不在には無関係に成立するものになっていることが特徴である。即ち、各関数における独立変数、あるいは実在：測定可能な状態変数（これらは (1) の状態関数を満足する変数である）はただ一つしか存在しない。この関係を一般化すれば n 変数系では独立変数の数は内部エネルギーの導入により 1 変数減、すなわち $(n - 1)$ 個の変数で表されるということである。そして言うまでもなく、こうした関係成立は状態関数の存在： (1) 、内部エネルギーの存在： (2) が大前提であり、これらの関係が成立することが保証されない限り、成立しないことは明らか

である。従って、従来の熱力学における潜熱のエントロピー変化計算は $dE = T dS - P dV$ 、すなわち $S = S(E, V)$ を用いることにおいて、(1)あるいは(2)の確認を怠っている(簡単には3変数認識欠如)ことになり、この視点が欠けていたことになる。このことはまた、言うまでもなく $dF_{TP} \neq 0$ で以て、相変化を記述可能とすることにも言えることである。

それ故、この熱力学における独立変数(内部エネルギー、エントロピーを除く、いわゆる非抽象的変数)が一つ欠けることから来る、系の熱力学的処理を誤らないようにするには、系の実際の変化の有り様: 独立変数の変化に注意することである。例えば、相変化においては TP 一定で体積変化があるということは、 TPV 以外に少なくとも一つ以上の独立変数が存在する、と考へなくてはならない。あるいは具体例として、理想気体が TP 一定で変化不能であれば、 TP 以外に独立変数は存在しない。それは一定量の理想気体を見ているのである。

ところで以上の考察を発展させると面白いことが分かる、即ち、ギブス、あるいはヘルムホルツの自由エネルギー定義は2変数系でも独立変数は完全に2変数となっていることである。但し、これらの自由エネルギーは2変数同時変化においてはその物理的意味を持っていない。

2) 等温反応熱測定における等温等圧変化

例えば、系は反応進行と共に発熱、温度上昇する。従って、ここには相変化におけるような2変数で系をみても、 TV の変化がある故に、エネルギー保存則に反するような変化とはならない。つまり2変数で記述可能である。そして、この系の初期状態からの温度変化から(従って等温変化)反応熱を測定する。従って、この場合における等温変化は実際的な等温変化ではない、それは単に定圧変化である。しかし、測定される反応熱は測定方法から、定温定圧におけるそれである。

この観点は実に重要なことであるから、よく理解されたい。すなわち、測定されてくるエンタルピー変化は反応系、及び生成系を同温、同圧状態においた時におけるエンタルピー差であり、従って、これら二つの状態間の可逆変化を考える時、事実として同一温度、圧力で反応系、生成系はそれぞれ存在している故、こ

の変化は存在可能である。即ち、 T, P 以外にもう一つ以上の変数が存在することを意味する。

$$\Delta H = H(\text{生成系}(T, P)) - H(\text{反応系}(T, P))$$

ここで系が完全な 2 変数系であれば変化は生じ得ず、 $\Delta H = 0$ である。

以上のことから、従来の熱力学における取り扱いは、実質的には系は 3 変数以上（後述の”反応進行度”を定義すれば 3 変数系となる。従って、例えば T, P 一定の変化はこの反応進行度で記述可能である）の変数で記述されるべきであるが、すでに述べたように 2 変数で行われている、いわば熱力学論理からすれば変則的取り扱いである。そこで、ここでは先ず我々の熱力学論理における反応熱の意味を示しておく。

$$dE = dQ_{TP} - P dV \quad (\text{不可逆})$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu dn \quad (\text{可逆})$$

可逆関係から

$$dH_{TP} = dE + P dV + V dP$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu dn + P dV + V dP$$

$$= T dS_{TP} + \sum \mu dn_{TP}$$

不可逆関係から

$$dH_{TP} = dE + P dV + V dP$$

$$= dQ_{TP} - P dV + P dV + V dP$$

$$= dQ_{TP}$$

$$\therefore dH_{TP} = dQ_{TP} = T dS_{TP} + \sum \mu dn_{TP}$$

また自由エネルギー変化は

$$dG_{TP} = dH_{TP} - T dS_{TP} = \sum \mu dn_{TP}$$

ここで、後述 3 - 5 節：反応進行度： ξ を用いれば、化学量論的係数を ν_i として

$$\sum \mu dn = \sum \mu_i dn_i = (\sum \nu_i \mu_i) d\xi$$

従って

$$dE = dQ_{TP} - PdV \quad (\text{不可逆})$$

$$= TdS - PdV + \sum(\nu_i \mu_i) d\xi \quad (\text{可逆})$$

すなわち、相変化、化学反応等における3変数以上の系は完全な3変数系（詰まるところ、この世界が3次元であることに依る？）に変換できる。

$$dH_{TP} = dQ_{TP} = TdS_{TP} + \sum(\nu_i \mu_i) d\xi_{TP}$$

$$dG_{TP} = dH_{TP} - TdS_{TP} = \sum(\nu_i \mu_i) d\xi_{TP}$$

以上の考察は、従来の熱力学が相変化、化学変化等の3変数以上の系を2変数系で扱っていることに関して、果たしてそのようなことが可能であるかどうかを考察したものであるが、例えばTP2変数系扱いでは明らかに dG_{TP} 、 dH_{TP} 、 dS_{TP} 等はゼロであるべきであり、そのようなことは可能ではないということである。理論である限り、従ってその依って立つところが決められている限り、即ち3変数系は3変数系で考察されるしかないはずである。

この観点からすれば、従来の相変化の取り扱いでは系を2変数系として見ている故に、TP一定で確かにギブス自由エネルギー変化はないとされることは当然のことである。しかしその一方で、エンタルピー、あるいはエントロピー変化があるとするのは理論上、明らかにおかしい。すなわち、系をTP2変数系とする限り、これらの物理量もまた自由エネルギー同様、不変でなくてはならない。それにも関わらず、これらの変化を決め得ることの理由は、すでに指摘した内部エネルギー存在、そしてエントロピー存在による状態変数の一つ削減(T削減)が可能であることに依るのである。すなわち、 $dE = TdS - PdV$ から、 $dH_{TP} = dE + PdV = dQ_{TP}$ (潜熱)、また $dH_T = TdS_T + VdP_T$ であるから、 $dH_{TP} = TdS_{TP}$ 。これよりエントロピー変化は $dS_{TP} = dH_{TP}/T = dQ_{TP}/T$ となるのである。一方、繰り返すことになるが、ギブス自由エネルギー変化は $dG_{TP} = dH_{TP} - TdS_{TP} = 0$ 。この結果は一見矛盾が無いように思えるかも知れないが、これは言うまでもなく論理の錯綜、誤りである。すなわち、理論上2変数で系を記述する限り、TP一定であれば、全ての状態変数： dH_{TP} 、 dS_{TP} 、 dG_{TP} 共々変化不

能であることは論理として当然のことである故である。

化学反応の 2 変数系としての取り扱いに至っては、系は反応進行度の導入により、明らかな 3 変数系でありながら、相変化と異なって、今度は T P 一定でありながら、(標準生成)自由エネルギー変化がゼロでなくなる。さて、この根拠は何であろうか？この(標準生成)自由エネルギー変化は良く知られているように、標準状態：定温定圧下での(標準生成)エンタルピー変化と(標準)エントロピー変化から求められる。前者については我々の理論(系は 3 変数系であり、不可逆関係式から求まる)も同じく、従来の熱力学論理とは異なる立場にありながら、その測定方法から肯定できる。しかし、エントロピー変化については肯定するわけにはいかない。すなわち、仮に従来の熱力学論理における相変化のエントロピー変化決定論理に従うとすれば、エントロピー変化は等温等圧で求められている(標準生成)エンタルピー変化を用いて、(標準生成)エンタルピー変化/T = (標準)エントロピー変化となるはずであるが、そうはなっていない故である。従来の熱力学論理を熟慮すれば明らかなことであるが、従来の熱力学はここで、別個の(標準)エントロピー変化決定論理を用いて、それを決めているのである。つまり、従来の熱力学における(標準生成)自由エネルギーが、相変化の場合と異なって、ゼロとならない理由はそのエントロピー変化決定論理にある。ここにおける問題は、なぜ相変化の場合と同様なギブス自由エネルギー算出方法を取らないのか、である。著者には不明であるが、ルイス・ランダル熱力学に依れば、熱力学第三法則の発見により、絶対エントロピー：(標準)エントロピーが算出可能になったことに依るようである。そして、この詳細は不明にしても、従来の熱力学論理における相変化、化学反応の自由エネルギー決定論理は同じではなく、互いに矛盾していることは間違いないことである。

そこで、ここでは我々は(標準)エントロピーを用いて計算集積されてきている(標準生成)自由エネルギーの意味は、これを従来の熱力学は説明し得ていない故に、我々の論理では何を意味するかを示しておく。

今、化学反応系を正しく 3 変数系として捉え、かつ自由エネルギーの定義： $G = H - T S$ に従って、T P 一定下での 3 変数系の変化を表すとすれば

$$dG_{TP} = dH_{TP} - T dS_{TP}$$

ここで、すでに言及した 2 変数系におけるエントロピー変化と 3 変数系でのそれとの関係： $d S_{TP} = d S + \sum \mu d n_{TP} / T$ を用いれば

$$\begin{aligned} d G_{TP} &= d H_{TP} - T (d S - \sum \mu d n_{TP} / T) \\ &= d H_{TP} - T d S + \sum \mu d n_{TP} \\ &= d G + \sum \mu d n_{TP} \\ &= \sum \mu d n_{TP} \end{aligned}$$

この関係は我々の論理に従った可逆不可逆関係を考慮すれば、2、3 変数系ではその定圧エンタルピー変化は共に等しいこと、そしてギブス自由エネルギー変化は T P 一定の 2 変数系ではゼロ： $d G = 0$ であることから、以上のように導かれることを示すものである。この結果、従来の熱力学が集積してきた（標準生成）自由エネルギー変化の物理的意味は、これは言うまでもなく従来の熱力学にとっては不明であったのであるが、正に”粒子数変化”に依るものであることがわかる。ここで”粒子数変化”と言う理由は、我々の 3 変数系の論理からすれば、従来の熱力学における（標準）エントロピー変化を決定する論理には相変化における粒子数変化が含まれるべきであり（前節 3 - 1 を考慮すれば、これによる自由エネルギー変化はゼロであるために実際は正しい値が求まっている）、また（標準）生成エンタルピー変化決定論理には化学変化における粒子数変化が含まれているべきであるから、これらを全て含んだ上での $\sum \mu d n$ という記述が成立しているということである。そして、ここでもまた、従来の熱力学は論理的には誤りながら、正しい（標準生成）自由エネルギー変化を得ていたために、その実際の運用には問題が生じなかった、ということになる。

以上述べたことをまとめておけば、従来の熱力学における相変化のエントロピー変化は確かに正しいが、しかし、その際にケミカルポテンシャルの知識から自由エネルギー変化ゼロであることを述べていないが為に、その計算論理は誤りであるとも言える。そこにはこれまで述べてきたような、安易な、系の 2 変数扱いが存在していたと予想される。そして（標準生成）自由エネルギー変化もまた、その計算論理、そしてその結果も決して誤ってはいないが、相変化において用い

た自由エネルギー決定論理を用いない理由を述べないまま、異なった計算方法を採用しているが為に、論理的に不満足なものであるということである。

*** 2, 3変数系扱いにおける以上の疑問点解消：

”閉じられた系”と”開かれた系”概念について

我々は文中”ここにおける問題は、なぜ相変化の場合と同様なギブス自由エネルギー算出方法を取らないのか、である。著者には不明であるが、、、”と述べてきたが、これに関して、熱力学論理には”閉じられた系”と”開かれた系”概念が存在する。しかし、一般的熱力学テキストは極めて簡単にこれらの概念を紹介しているだけ、あるいは換言すれば、以上我々が疑問視してきたような、系の独立変数の数に言及するようなことは明らかではない。

一般的に見て、通常のテキストでは”開かれた系”概念の紹介後、いわゆるケミカルポテンシャル概念が導入されるだけである。そして、これはギブスが持ち込んだものである。詰まり、ギブスが初めて熱力学論理内に粒子移動によるエネルギー移動を持ち込んだと言える。このことは、逆の視点からすれば、それまでの熱力学は専ら系を2変数系として取り扱ってきたということである。この観点に立てば、化学反応系も粒子数変化が存在する、明らかな3変数系でありながら、反応系・生成系を一つの系として、即ち、2変数系、従って”閉じられた系”として、処理されてきたのである。この結果、TP一定での化学反応系は、当然のこととして論理的には変化不可である。ところが、エンタルピー変化は系は、事実として明らかな3変数系故、変化は生じ得、測定可能、変化は存在する！のである。その一方で系を2変数系として、熱力学論理に従って自由エネルギー変化を求めようとすれば、すでに述べてきたように相変化同様、それは明らかにゼロになってしまう。ここにおいて、絶対エントロピー変化の計算法（第三法則）が確立していたために、エントロピー変化は2変数系の論理から離れたところで算出されてきたのである。いわば自由エネルギー変化を計算するに当たって、2変数系としては論理的破綻を来しておきながら、その影響が生じないような、従って非論理的な修復を行っているのである。そして、この修復が可能であった理由は、言うまでもなくエントロピー変化算出において、エンタルピー変化が2変数

系扱いにもかかわらず測定されると同様に、2変数系扱いで測定されてくる潜熱、比熱等の実測値を以て行う方法を取っていることに依るのである。この論理展開は明らかに3変数系理論：ケミカルポテンシャル概念は”あつてなきがごとし”と言える。この辺の論理的錯綜状況は例えば、クラウジウス・クラペイロンの関係式、反応自由エネルギー変化と化学平衡定数の関係式等々の導出論理などを、適当な熱力学テキストに探せば明らかとなるであろう。言うまでもなく、系を素直に3変数系としてみれば、極めて容易にケミカルポテンシャル概念に関して論じられ得る問題を、これまた極めて曖昧な論理の下にギブスの自由エネルギー変化で論じているのである（後節：4-1参照）。

さて、ここで我々は”どんでん返し”の論理を言わなくてはならない、すなわち、確かに化学反応系を3変数系として取り扱うことは重要ではあるが、実際問題として各化学種のケミカルポテンシャルは不明であり、従って自由エネルギー変化はこれより決定できないのである。要するに、従来の熱力学論理による自由エネルギー変化決定論理は実際問題に当たっては、仕方のないところのものである（このことは本節文中”ここにおける問題は、なぜ相変化の場合と同様なギブス自由エネルギー算出方法を取らないのか、である。著者には不明であるが、、、”の解である。我々のこの著書における論述は基本的に思考の流れに沿って、行っているために、時としてこのような論理展開があることは許されたい）。それ故系を正しく3変数系として扱うことの意味は、そのようにして決定、得られてくる自由エネルギー変化の物理的意味を説明するものであるということになる。従来の熱力学論理が、以上我々が述べてきたように、エンタルピー変化、自由エネルギー変化等々決定の論理展開理由を明確にし得ていれば、現在のような論理展開の錯綜は無かつたであろう。しかし、このことが不可能であった理由は、例えば、相変化、化学反応等々におけるエンタルピー変化は2変数系でも3変数系でも同一であると主張し得る論理、即ち我々が主張するところの可逆・不可逆概念の不足、あるいはそれらに対する関係式表現が出来ていなかった為である、ということも明らかであろう。

最後にもう一言述べておこう、それは我々の熱力学にはここで言及された”閉じられた系”と”開かれた系”概念は全く不要である、ということである。なぜか？それは我々の熱力学論理は、事実として我々の感覚に訴えてくる諸々の物理

学的変数を決して無視しないからである。3変数系はあくまで3変数系として取り扱うからである。そして、従来の熱力学における反応自由エネルギー変化の決定論理はケミカルポテンシャルが不明な場合における、一つの決定方法として評価するものである。

3-3 状態平衡；クラウジウス・クラペイロンの式

我々の論理による導出を示す。すでに3-1節で示したように、例えば気液平衡であれば $\mu_g = \mu_l$ であるから、先ず μ について一般的に、即ち粒子数保存は考えないで、考察する。

$$\begin{aligned} dE &= T dS - P dV + \sum \mu dn \\ &= T dS - P dV + \mu_g dn_g + \mu_l dn_l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\partial E / \partial n_g)_{TPn_l} &= T (\partial S / \partial n_g)_{TPn_l} - P (\partial V / \partial n_g)_{TPn_l} + \mu_g \\ \therefore \mu_g &= (\partial E / \partial n_g)_{TPn_l} - T (\partial S / \partial n_g)_{TPn_l} + P (\partial V / \partial n_g)_{TPn_l} \\ &= (\partial (E - TS + PV) / \partial n_g)_{TPn_l} \\ &= (\partial G / \partial n_g)_{TPn_l} \end{aligned}$$

ここで右辺の各示量変数の偏微分量はいわゆる部分モル量であるから、これらをそれぞれ e^0 、 s^0 、 v^0 とすると

$$\therefore \mu_g = e^0_g - T s^0_g + P v^0_g = G^0_g$$

G^0_g は自由エネルギーの部分モル量である。すなわちケミカルポテンシャルは今の場合、 T 、 P 一定かつ n_l 一定の下で気体 1 モル増加させた場合の自由エネルギー増加量に等しい。

以上の関係は液体についても同様に成立するから、 $\mu_g = \mu_l$ は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \mu_g &= e^0_g - T s^0_g + P v^0_g \\ &= \mu_l \\ &= e^0_l - T s^0_l + P v^0_l \\ \therefore (e^0_g - e^0_l) - T (s^0_g - s^0_l) + P (v^0_g - v^0_l) &= 0 \\ \therefore \Delta e^0 - T \Delta s^0 + P \Delta v^0 = G^0_g - G^0_l = \Delta G^0_{g1} &= 0 \quad (a) \end{aligned}$$

ここにおいて、2相が平衡にある時はT，あるいはPを決めれば残る一つ、P，あるいはTが定まることがわかる。これは相律の概念に通ずるものである（相律自由度1）。

ここで（a）をTPで微分すると、すなわちTPを変化させた時の（a）の変化をみると

$$\begin{aligned} d(\Delta e^0) - dT \Delta s^0 - T d(\Delta s^0) + dP \Delta v^0 + P d(\Delta v^0) &= 0 \\ \therefore (d(\Delta e^0) / dT) - \Delta s^0 - T (d(\Delta s^0) / dT) \\ &+ (dP / dT) \Delta v^0 + P (d(\Delta v^0) / dT) = 0 \\ (d(\Delta e^0 - T \Delta s^0 + P \Delta v^0) / dT) + (dP / dT) \Delta v^0 - \Delta s^0 &= 0 \end{aligned}$$

ここで第一項は（a）からゼロ故

$$\begin{aligned} (dP / dT) \Delta v^0 - \Delta s^0 &= 0 \\ \therefore (dP / dT) &= \Delta s^0 / \Delta v^0 \quad (b) \end{aligned}$$

更に（a）から、 $\Delta s^0 = (\Delta e^0 + P \Delta v^0) / T = \Delta h^0 / T$ 故

$$\therefore (dP / dT) = \Delta h^0 / T \Delta v^0 \quad (b')$$

即ち、TP状態図中の二相平衡曲線の傾き：クラウジウス・クラペイロンの関係が求まる。

三重点について考察すれば、三相間に存在する各二相平衡曲線の交点においてはTPが決まる故自由度ゼロであり、そしてこの交点が三重点になるという事実は何れか二つの二相平衡曲線が交差することによって、残る一つの二相平衡曲線は必ずその交点を通ることが必然的に定まっていることを意味する。即ち、各二相平衡曲線は互いに独立ではないということになる。この理由は例えば、二相平衡を気液（ $\mu_g = \mu_l$ ）、液固（ $\mu_l = \mu_s$ ）とすれば、これらの二相平衡曲線の交点では $\mu_g = \mu_l = \mu_s$ 従って、 $\mu_g = \mu_s$ であり、気固間にも平衡は成立していなくてはならない故である。すなわち、 $\mu_g = \mu_l = \mu_s$ を満足するTPは一つしかない。

そして、この $\mu_g = \mu_l = \mu_s$ から (a) に相当した関係式 (a') (a'') を考慮すれば

$$\Delta e^{0'} - T \Delta s^{0'} + P \Delta v^{0'} = 0 \quad (\text{a}')$$

$$\Delta e^{0''} - T \Delta s^{0''} + P \Delta v^{0''} = 0 \quad (\text{a}'')$$

但し、 $\Delta e^{0'} = e^{0_1} - e^{0_s}$ 、 $\Delta e^{0''} = e^{0_s} - e^{0_g}$ 等々とする

(b) の関係はこれらの関係式においても成立しなくてはならない。しかし、各二相平衡曲線の傾きの、三重点での一致は言えない (例えば2直線の交点での各直線の傾きは明らかに異なる)。従って、次の関係 (c) (c') の成立はない。

$$\Delta s^0 / \Delta v^0 = \Delta s^{0'} / \Delta v^{0'} = \Delta s^{0''} / \Delta v^{0''} \quad (\text{c})$$

あるいは $\Delta h^0 / \Delta v^0 = \Delta h^{0'} / \Delta v^{0'} = \Delta h^{0''} / \Delta v^{0''} \quad (\text{c}')$

三重点の T P は $\mu_g = \mu_l = \mu_s$ から、(あるいは (a) (a') (a'') から)

$$\begin{aligned} \mu_g &= e^{0_g} - T s^{0_g} + P v^{0_g} \\ &= \mu_l \\ &= e^{0_l} - T s^{0_l} + P v^{0_l} \\ &= \mu_s \\ &= e^{0_s} - T s^{0_s} + P v^{0_s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= \left((v^{0_g} - v^{0_s}) (e^{0_g} - e^{0_l}) - (e^{0_g} - e^{0_s}) (v^{0_g} - v^{0_l}) \right) \\ &\quad / \left((v^{0_g} - v^{0_s}) (s^{0_g} - s^{0_l}) - (s^{0_g} - s^{0_s}) (v^{0_g} - v^{0_l}) \right) \\ &= \left((-\Delta v^{0''}) \Delta e^0 - (-\Delta e^{0''}) \Delta v^0 \right) \\ &\quad / \left((-\Delta v^{0''}) \Delta s^0 - (-\Delta s^{0''}) \Delta v^0 \right) \\ P &= \left((s^{0_g} - s^{0_l}) (v^{0_g} - v^{0_s}) (e^{0_g} - e^{0_l}) \right. \\ &\quad \left. - (e^{0_g} - e^{0_s}) (v^{0_g} - v^{0_l}) \right) \\ &\quad / \left((v^{0_g} - v^{0_s}) (s^{0_g} - s^{0_l}) - (s^{0_g} - s^{0_s}) (v^{0_g} - v^{0_l}) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - (e^0_g - e^0_1)) / (v^0_g - v^0_s) \\
& = (\Delta s^0 ((-\Delta v^{0*}) \Delta e^0 - (-\Delta e^{0*}) \Delta v^0) \\
& \quad / ((-\Delta v^{0*}) \Delta s^0 - (-\Delta s^{0*}) \Delta v^0) - \Delta e^0) / (-\Delta v^{0*})
\end{aligned}$$

しかし、この結果は物理学的にはほとんど価値を持たない。なぜならば三重点のTPを求めようとすれば Δe^0 、 Δs^0 、 Δv^0 等々を知る必要があるが、しかしこれらの物理量は三重点に関して求まるそれであり、我々は既に三重点を既知、すなわちTP既知ということになるからである。それ故、価値があるとすれば単に熱力学理論の確認だけである。

3 - 5 化学平衡

例えば、水素、酸素から水を生成する化学平衡を考える。この時、状態平衡の場合と同様、不可逆過程では各化学種を一切加えないとする。すなわち系が外系と相互作用する内容は、熱的、及び体積仕事だけとする。更に状態平衡の場合と同様に系は定圧変化とする。そして言うまでもなく、この条件は必ずしも重要なものでないことは前者に同じである。

$$\begin{aligned}
 & 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \\
 & dE = dQ - P dV \quad (P ; \text{一定}) \\
 & \quad = T dS - P dV + \sum \mu d n \\
 \therefore & dS = dQ / T - \sum \mu d n / T \\
 \therefore & dG_{TP} = \sum \mu d n \leq 0
 \end{aligned}$$

ここで反応進行度； ξ を次のように定義する。

反応前の水素、酸素の質量をそれぞれ、 $m_{\text{H}_2, 0}$ 、 $m_{\text{O}_2, 0}$ 、そして反応途中での質量を m_{H_2} 、 m_{O_2} とすれば、反応式の化学量論関係；要するに反応し合う質量関係から

$$(m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) / (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) = 2 M_{\text{H}_2} / 1 M_{\text{O}_2}$$

ここで、 M_{H_2} 、 M_{O_2} は水素、酸素の分子量である。従って

$$\begin{aligned}
 & (m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) / 2 M_{\text{H}_2} = (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) / 1 M_{\text{O}_2} = \xi > 0 \\
 \text{or} \quad & m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2} = 2 M_{\text{H}_2} \xi \\
 & m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2} = 1 M_{\text{O}_2} \xi
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{一般的に} \quad & m_{i, 0} - m_i = \nu_i M_i \xi \\
 \therefore & -d m_i = \nu_i M_i d \xi
 \end{aligned}$$

一方生成物である水については

$$\begin{aligned}
 (m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) + (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) &= m_{\text{H}_2\text{O}} \\
 (m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) / m_{\text{H}_2\text{O}} &= M_{\text{H}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}} \\
 m_{\text{H}_2\text{O}} / (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) &= 2 M_{\text{H}_2\text{O}} / 1 M_{\text{O}_2} \\
 (m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) / M_{\text{H}_2} &= m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} \\
 (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) / 1 M_{\text{O}_2} &= m_{\text{H}_2\text{O}} / 2 M_{\text{H}_2\text{O}} \\
 \therefore m_{\text{H}_2\text{O}} / 2 M_{\text{H}_2\text{O}} &= (m_{\text{H}_2, 0} - m_{\text{H}_2}) / 2 M_{\text{H}_2} \\
 &= (m_{\text{O}_2, 0} - m_{\text{O}_2}) / 1 M_{\text{O}_2} \\
 &= \xi
 \end{aligned}$$

従って、生成物についても

$$d m_i = \nu_i M_i d \xi$$

ここで、化学量論係数の符号を反応物質、生成物質に関して、それぞれ負、正と定義し、更に各物質の質量変化を物質量変化に直せば

この時、反応物、生成物全てに関しては

$$\begin{aligned}
 d m_i (= -\nu_i M_i d \xi) + d m_j (= \nu_j M_j d \xi) &= 0 \\
 \therefore \sum \nu_i M_i &= 0 \quad (i \text{ は上記 } i, j \text{ を表すとす})
 \end{aligned}$$

また

$$\begin{aligned}
 d m_i &= \nu_i M_i d \xi \\
 \therefore d n_i &= \nu_i d \xi \\
 \therefore d n_{\text{H}_2} / (-2) &= d n_{\text{O}_2} / (-1) = d n_{\text{H}_2\text{O}} / 2 = d \xi \\
 \therefore d G_{\text{TP}} = \sum \mu d n &= \mu_{\text{H}_2} d n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2} d n_{\text{O}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} d n_{\text{H}_2\text{O}} \\
 &= (-2 \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}) d \xi \leq 0
 \end{aligned}$$

$$\therefore d \xi > 0 \text{ ならば、 } 2 \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2} \geq 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

また、変化は $dG_{TP} = \sum \mu dn = (-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O}) d\xi < 0$ に従って生じる故に $dG_{TP} = 0$ において、系は平衡に至る。すなわち平衡条件は

$$2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O} \quad (\text{a})$$

この反応進行度の概念を用いて、先の状態平衡を考察すれば

$$\begin{aligned} dn_{H_2O(l)} / (-1) &= dn_{H_2O(g)} / 1 = d\xi \\ \therefore \sum \mu dn &= (-\mu_{H_2O(l)} + \mu_{H_2O(g)}) d\xi \leq 0 \end{aligned}$$

即ち、 $\mu_{H_2O(l)} = \mu_{H_2O(g)}$ の時、 $dG_{TP} = 0$ で平衡、あるいは $dG_{TP} / d\xi = 0$ としても良い。そして状態変化は

$$\mu_{H_2O(l)} > \mu_{H_2O(g)} \quad d\xi > 0$$

$$\mu_{H_2O(l)} < \mu_{H_2O(g)} \quad d\xi < 0$$

この反応進行度概念に対しての理解を深めるために指摘しておくべきことがある。それは先に述べた状態変化とは異なって、化学反応では各物質の粒子数の保存が成立しない為にこの概念が導入されているということである。しかし、以上示したように、粒子数が保存されるような場合、例えば水の気化という状態変化においても、この反応進行度概念は適用可能である。従って系内に粒子数変化を生じるような変化の場合には、この反応進行度を以てその変化を記述することは系を3変数系で表せるという、極めて便利な記述法であることになる。

*** 相変化はなぜ生じるか？

化学平衡と相平衡を考察したこの時点において、これらの系が互いに3変数系でありながら、なぜ一方はTP一定、 $dG_{TP}=0$ で平衡状態が指定でき、他方は不可（相変化可能）なのであろうか、の理由を考えてみよう。

今までの考察から、相変化とはギブス自由エネルギー変化ゼロである変化であり、またそのエントロピー変化が（潜）熱（状態量：エンタルピー変化）のみで決まるという、言うならば擬可逆変化であった（これはすでに説明済みであるが、その本質は明らかな不可逆変化である故）。然るに、TP一定下での化学変化では自由エネルギー変化は決してゼロでは無い（従って、そのエントロピー変化も反応熱（正しくは状態量：エンタルピー変化）のみでは定まらない）、それ故、それがゼロになる状態、従って、ある反応進行度においてゼロになる時、変化不可、すなわち平衡に至るのである。そして、相変化のこうした、ある意味では不自然でさえある、変化の理由は正に、互いに相平衡にある両相の各粒子のケミカルポテンシャルが等しいことにあった。そこで、このケミカルポテンシャルが等しくなる理由を見てみると、既に述べたTP一定下、粒子数変化があるという事実からの説明、すなわち $dG_{TP}=0$ からの $\mu_l=\mu_g$ は、いわば現象、あるいは事実からの説明であるから、ここでは後節4-1で示される一般論的關係から $\mu_l=\mu_g$ の物理的内容を考えてみる（4節におけるケミカルポテンシャル導出は理想気体、従って液化、気化等の変化はない故考慮しない）。しかし、この結果は $\Delta s^0 = (\Delta e^0 + P \Delta v^0) / T = \Delta h^0 / T$ 、すなわち単位粒子数変化における両相のエントロピー変化は、そのエンタルピー変化で決まっているというものであり、そしてこのエンタルピー概念そのものが熱力学概念であることから、これ以上の熱力学的理由は不明である。従って、相変化存在理由は、要するに事実から理解されるしかない、ということになる。

ここにおいて、”我々の熱力学論理、特に可逆、不可逆過程の記述論理の正当性”を指摘しておかなくてはならない。すなわち、我々の論理においては、不可逆過程の記述は正に事実の存在記述であるから、その存在は疑われることはなく、その存在理由を説明することこそ、熱力学論理の果たすべき役割である。従って、従来の熱力学論理からすれば相変化は3変数系故にTP一定、かつ $dG_{TP}=0$ で

あることから、その変化の可能性は論理的に閉ざされているとしても、この不可逆過程の記述： $dE = dQ - PdV$ が存在すること、すなわち $dQ \neq 0$ 、 $PdV \neq 0$ である事実から、 $dG_{TP} = 0$ でありながら、 $dV \neq 0$ （あるいは $dS = dQ/T \neq 0$ ）の変化が存在しなくてはならないことが、いわば必然的に主張されなくてはならないのである。すなわち”相変化の存在”の論理的根拠はこの不可逆過程の記述：事実存在にあるのである。それ故、相変化の存在は事実を認める限り、論理的必然性を以て言われなくてはならないことになる。一方、化学反応においては TP 一定で平衡に至れば ($dG_{TP} = 0$)、 TP 一定を保つ限り（相変化と異なって、定圧下で加熱すれば系は定温を保てない。そこである温度に設定すれば $dG_{TP} < 0$ に従った変化が生じ、やがて $dG_{TP} = 0$ となって、新しい平衡に至る）、系は何の変化も生じない、即ち不可逆式は存在しない、という事実そのものから、相変化に相当した変化は存在しないことが必然的に言えることになる。

以上のことから、従来の熱力学論理をみれば、それは不可逆過程の記述という事実の把握が論理内に取りこまれていない故に、相変化存在の必然的説明は決して為され得ないことを意味することになる。しかし、この事実の論理内取り込みという問題は例えば比熱の決定論理に見られるが如く、従来の熱力学論理展開においてもっとも曖昧にしてきたものであり、弱点であった、あるいは全く不可能であったものである。

更に、この相変化について述べておくべきことがある。即ち、系が3変数系であることを思えば、粒子数変化に伴って、エントロピー、あるいは内部エネルギー変化以外に、このような非状態変数以外に、変化し得る状態変数が存在しなくてはならないことになる。すなわち相変化では系の体積が変化している。それ故、この体積変化とケミカルポテンシャルの両相での不変性を考慮すれば、後者は TP 一定下での体積変化には関係しない： $\mu_{lTP} = \mu_{gTP} \neq f(V)$ ：この逆はケミカルポテンシャルは TP によって定まっている、と言えることになる。そして、その理由はまたしても事実に依るのである。

更に補足するとすれば、前節3-2において、 TP 一定の下に V のみの変化を肯定することは熱力学の基本的立場であるところの状態関数存在の否定、あるいは不認識に陥っている、すなわち、その肯定はエネルギー保存則に反する、と指

摘しておいたが、それについて言及しておけば、以上の考察から、 V 変化に伴って粒子数変化が存在し、従ってこれをエネルギー保存則から見れば、この時両相の体積変化：粒子数変化に依るエネルギー変化が存在し、そしてこの両相のケミカルポテンシアルが等しいことから、系全体ではこの粒子数変化によるエネルギー変化は無い、となり、我々の相変化の取り扱いにはこうしたエネルギー保存則、あるいは状態関数の存在という熱力学論理の大前提に関する誤りは全く存在していない、ということである。

ここに至って、以上いかにも相変化の生じる理由を説明したような気持ちになっていたが、冷静に考えてみれば、決してそれは説明されていないことに気づいた。すなわち、以上の我々の説明は $dG_{TP} = 0$ であっても、確かな不可逆変化の記述が存在することを以て、その理由としているのであるが、しかし、これはエネルギー論的、あるいは熱力学的に説明したことにはならないことは明らかである。詰まり、例えば TP 一定であれば $dG_{TP} < 0$ に従って変化するというような理由付けではないからである。そこで考えられる熱力学的理由とは、単に相変化する系、外界が互いに定圧下で熱の交換を行うということではしかない。すなわち、言うまでもなく熱は高温物体から低温のそれへと流れるのであるから、この時通常の変化としては、例えば低温である系はその温度を上昇させることになるのであるが、この相変化においてはそれとは異なって、系にかかる外圧がその温度における液体の飽和蒸気圧に等しく保たれておる限り、加熱されれば気化、冷却されれば液化という変化を定温を保ったまま生じる現象であるということである。そして、これらの変化は共に明らかに熱の流れに依るのであり、あるいは全系のエントロピー増大（言うまでもなく、既述の如く相変化は孤立系のエントロピー増大則に依って説明し得ているが、しかし、ここにおける我々の疑問は系が熱の流入を受けながら、なぜ定温を保ちながら相変化を生じ得るのか、ということなのである）に依っている。従って、このエントロピー増大の在り方に温度変化、及び相変化という二つの現象があるということである。そして、ここには依然として相変化の生ずる原因を求めようとする意志が残存するのであるが、これに対する答えの一つこそが既に述べてきた”不可逆変化の記述が存在する：事実の存在”であり、この事実から、相変化とは $dG_{TP} = 0$ でありながら変化が生じてい

る現象である、と熱力学的に説明されるものなのである。すなわち、熱力学は科学の一つである故にその現象予測性は当然ながら有する、がしかし、その一方で科学としての現象説明性もまた有するのであり、この相変化については熱力学は正にこの後者の立場に立っているのである。

4 ケミカルポテンシャルの決定

粒子数変化を伴う熱力学的変化を考察する時、我々は特に、それらの平衡成立の考察において、このケミカルポテンシャルが重要な意義を持っていることを知った。すなわち、この物理量は平衡に深く関与している故、そしてこれもまた一つの状態量であることから、例えば自由エネルギーのように、その系を構成する他の状態量で表せないかを考えてみるのである。もしこれが可能であれば、我々は系の平衡状態における、より詳しい知識を手にすることができるということである。

ケミカルポテンシャルの決定は次のように行う。ここではじめに断っておかなくてはならないことがある。それはこの物理量の決定は系の状態方程式がわかっていない限り、決定できないということである。要するにそれは単位粒子数あたりのエネルギーであるから、系の状態が、この粒子数を一つの状態変数として含まれた状態方程式が必要である故である。従って、このような状態方程式としては、我々は未だ気体（理想、実在を問わず）の状態方程式しか知らない故、ここでは初歩的に理想気体のケミカルポテンシャルの決定についてのみ述べておくことにする。

今、 n モルの理想気体の粒子数一定での変化を考え、そのギブス自由エネルギー変化について、次式を得る。

$$\begin{aligned}G &= H - T S \text{ より} \\d G &= d H - T d S - S d T \\&= d E + P d V + V d P - T d S - S d T\end{aligned}$$

ここで第一法則、及び粒子数一定を考慮して、 $d E = T d S - P d V$

$$\begin{aligned}\therefore d G &= V d P - S d T \\d G_T &= V d P \\ \therefore G_T - G_{T_0} &= n R T \ln P \quad \text{但し、} G_{T_0} \text{は } P = 1 \text{ atm の } G \text{ 値}\end{aligned}$$

P ; 一定、 n ; 変化の場合を考えれば

$$\therefore \left(\partial G / \partial n \right)_{T,P} \equiv \mu = R T \ln P + \mu_0$$

ここで理想気体はその特徴として、分子間力がゼロであることを考慮すれば、上の関係式は混合気体に容易に適用できる。すなわち理想気体は互いに分子間力がゼロであることから、それが他の気体と混合された状態にあっても、他の気体は存在しないに等しいこと、そしてその混合状態を特徴付けるのは気体の分圧であることから、上式は次式となる。

$$\mu_i = R T \ln P_i + \mu_{i0}$$

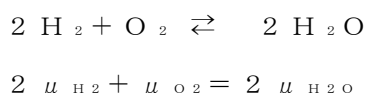
これをさらに気体のモル分率 ; χ 、あるいは濃度 ; C で表せば

$$\begin{aligned} \mu_i &= R T \ln \chi_i + \mu_{i0}' \\ &= R T \ln C_i + \mu_{i0}'' \end{aligned}$$

こうしたモル分率、あるいは濃度（後には活量）で表されたケミカルポテンシャルは理想気体について導かれたこの関係が、圧力がモル分率、濃度に変換されたことにより、近似的に液体 ; 理想溶液の概念、等にも適用されるとして用いられることになるのである。

4-1 化学平衡；質量作用の法則

すでに考察した化学平衡については、その化学平衡定数が次のように容易に導かれる。



ここで全ての化学種を理想気体とすれば、すでに本節冒頭で導出したように、 $\mu_i = RT \ln P_i + \mu_{i,0}$ であるから

$$\begin{aligned} & 2 (RT \ln P_{\text{H}_2} + \mu_{\text{H}_2,0}) + RT \ln P_{\text{O}_2} + \mu_{\text{O}_2,0} \\ & \quad = 2 (RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{H}_2\text{O},0}) \\ & 2 \ln P_{\text{H}_2} + \ln P_{\text{O}_2} - 2 \ln P_{\text{H}_2\text{O}} \\ & \quad = (2 \mu_{\text{H}_2\text{O},0} - 2 \mu_{\text{H}_2,0} - \mu_{\text{O}_2,0}) / RT \\ & \quad = \ln e^{(2 \mu_{\text{H}_2\text{O},0} - 2 \mu_{\text{H}_2,0} - \mu_{\text{O}_2,0}) / RT} \end{aligned}$$

$$\ln P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \ln K(T)$$

但し、 $K(P_i=1\text{atm}, T) = e^{(2 \mu_{\text{H}_2\text{O},0} - 2 \mu_{\text{H}_2,0} - \mu_{\text{O}_2,0}) / RT}$ ：定数

$$\therefore \text{圧平衡定数} : K_P = P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

$$\text{or } K_P' = 1 / K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

ここで、通常よく見られる標準自由エネルギー差と平衡定数との関係を求めるとすれば、生成系と反応系の自由エネルギー差： dG_{TP} を考慮して、3-3節から $dG_{TP} = \sum \mu dn = (-2 \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}) d\xi \leq 0$ であるから、

$$\begin{aligned} dG_{TP}/d\xi &= (-2 \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}) \\ &= (-2 (RT \ln P_{\text{H}_2} + \mu_{\text{H}_2,0}) - (RT \ln P_{\text{O}_2} + \mu_{\text{O}_2,0}) \\ & \quad + 2 (RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{H}_2\text{O},0})) \\ &= (- (2 \ln P_{\text{H}_2} + \ln P_{\text{O}_2} - 2 \ln P_{\text{H}_2\text{O}})) RT \\ & \quad + (-2 \mu_{\text{H}_2,0} - \mu_{\text{O}_2,0} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O},0}) \end{aligned}$$

$$= - \left(\ln P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \right) R T$$

$$+ \left(- 2 \mu_{\text{H}_2, 0} - \mu_{\text{O}_2, 0} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}, 0} \right)$$

第二項はいわゆる標準自由エネルギー差： $d G_{\text{TP}}^{\circ}$ であるから

$$d G_{\text{TP}} / d \xi = - R T \ln P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 + d G_{\text{TP}}^{\circ}$$

平衡成立時は $d G_{\text{TP}} / d \xi = 0$ 故

$$R T \ln P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = d G_{\text{TP}}^{\circ}$$

ここで、次のように式変形すれば、 $\ln K (T)$ は既に導出済みの関係式として、

$$R T \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = - R T \ln K (T)$$

$$= - d G_{\text{TP}}^{\circ}$$

通常 of 平衡定数表示は $K' (T) = 1 / K (T)$ 故

$$\therefore d G_{\text{TP}}^{\circ} = - R T \ln K' (T)$$

$$= \left(- 2 \mu_{\text{H}_2, 0} - \mu_{\text{O}_2, 0} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}, 0} \right)$$

以上の関係は一般の化学平衡に適用されることは明らか、すなわち質量作用則は容易に導かれる。

4 - 2 浸透圧 (紀要論文 15)

浸透圧現象は19世紀中、後期にかけての、物理化学という科学の勃興時、鬼オファント・ホッフに依って熱力学的に説明された。しかし、これを以て浸透圧現象が完全に理解されたとは決して言えないと言わざるを得ない。例えば、半透膜で仕切られたU字管に溶媒、溶液(互いに濃度の異なる溶液でも良いが、現象の本質を知るにはこの設定で十分)を入れ、その後両液が液柱高差を生じて平衡に至った時、次のような疑問が生ずる。すなわち、確かにこの液柱高差は彼の理論から算出できるのであるが、しかし、なぜ液柱高差を生ずるのか、換言すれば膜を介しての圧平衡は成立していない、の説明はできないであろう。第一感的にはパスカルの原理に反するのではないか、ということである。言うまでもなく溶液は溶媒の浸透によって限りなく溶媒に近づき、平衡に至っているのであるから、その密度は互いに等しいと見て良い。従って、両液が同大気圧下に置かれている限り、その液柱高差は生じないはずであるという疑問である。しかし、この疑問はパスカルの原理が均一な流体に対して成立することを思えば即、解消される。すなわち、両液は半透膜の存在によって均一な流体ではない故、本原理を満足すべき必要はない。しかし、疑問はこれで消えるわけではない。敢えて言えば、ここには最も熱力学的なそれが存在するのである。すなわち、平衡に至った後、半透膜を除くとすれば、溶液側から溶媒側へと液は移動し、その後液柱高差は無くなることは明らか。そしてこのことは溶液側に仕事能力、つまり重力場における位置エネルギーが存在していたことを示す。あるいは溶媒の浸透に連れて、溶液側の液面が上昇すること自体、重力に逆らった現象であり、溶液の位置エネルギー増加を意味していることなのである。一方、熱力学的平衡が成立した後の系からは決して自発的エネルギー(平衡に至った系のみでエネルギーを取り出せることの意)は取り出せないことは熱力学論理そのものであることを思えば(このことへの理解には2-2節(ロ)を参照されたい。そこでは平衡に至った気体間にある移動可能な隔壁(半透膜に準ずる)を除いても、もはや変化の生じないことは明らかであろう)、ここには抜き差しならない熱力学的問題があることになる。

我々は先に半電池電位関係式:ネルンストの式を、従来の熱力学論理に依らないで、すなわち電位は熱力学的状態量ではないとして、半電池内化学平衡を熱力

学的に記述することに依って得ている¹⁾。そして、その時点では必ずしも明確に認識していなかったが、そこでの考察は正にこの浸透圧現象同様の考察が為されていることに気づく。すなわち、何れの現象においても、熱力学的平衡は達成されていると同時に、熱力学的エネルギーが他の形態のエネルギーに転換されているということであり、それは半電池においては電位であり、またこの浸透圧では重力場の位置エネルギーある。

1. 従来 の 取 り 扱 い

多くの熱力学テキストでは次のように説明される。今、溶液、溶媒にそれぞれ P' 、 P の外圧がかかって浸透圧平衡にある系を考えるとすれば、溶液、溶媒の各溶媒のケミカルポテンシアルが等しくなることが平衡条件であるとして、以下のように浸透圧関係式を導出する。溶液(2)、溶媒(1)の各溶媒のケミカルポテンシアルは、 χ を溶液中溶媒のモル分率として、次の関係にあることは明らかであるとして(これについては後に言及する)。

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P') &= \mu_1(T, P) & (1) \\ &= \mu_1(T, P') + RT \ln \chi(T, P') \\ \therefore \mu_1(T, P') - \mu_1(T, P) &= -RT \ln \chi(T, P') & (2) \end{aligned}$$

あるいは、圧力の異なる2種の溶液を考慮して

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P') &= \mu_1(T, P') + RT \ln \chi(T, P') \\ \mu_2(T, P) &= \mu_1(T, P) + RT \ln \chi(T, P) \end{aligned}$$

ここで、溶液は十分希釈されたものとするれば

$$\ln \chi(T, P') \doteq \ln \chi(T, P) = \ln \chi \quad (3)$$

従って(3)を考慮して

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P') - \mu_2(T, P) &= \mu_1(T, P') - \mu_1(T, P) \end{aligned}$$

$$= -R T \ln \chi \quad (4)$$

この、(3) から (4) 導出は通常のテキストには見られず、我々の論理であり、今後の考察において重要である。

さて、(2) は溶媒のみの、溶媒のケミカルポテンシアルの圧力変化についての関係であるから

$$dG = -S dT + V dP + \mu_{TP} dn$$

$$(\partial G / \partial n)_{TP} = \mu_{TP}$$

T一定での圧力変化は

$$\begin{aligned} (\partial (\mu_{TP}) / \partial P)_T &= (\partial (\partial G / \partial n)_{TP} / \partial P)_T \\ &= (\partial (\partial G / \partial P)_T / \partial n)_{TP} \quad (5) \end{aligned}$$

$(\partial G / \partial P)_T$ は一定量の溶媒の、温度不変下での自由エネルギーの圧力変化である。即ち、この時の自由エネルギー変化の式は変数はTP 2変数であるから、 $dG = -S dT + V dP$ で与えられる故

$$(\partial G / \partial P)_T = V$$

従って、(5) は

$$(\partial (\mu_{TP}) / \partial P)_T = (\partial V / \partial n)_{TP} = V'_n \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_1(TP') - \mu_1(TP) &= V'_n (P' - P) \quad (7) \end{aligned}$$

V'_n は溶媒が等温等圧下で溶媒単位粒子数当たりの体積変化であり、(7) 導出に関しては定数と見なせるとしている。

そして溶液のケミカルポテンシアルの圧力変化： $\mu_2(TP') - \mu_2(TP)$ ((4)) についても、 n, n' をそれぞれ溶媒、溶質モル数として、(6) 導出と同様に以下のように示せる。

$$dG = -S dT + V dP + \mu_{n', TP} dn$$

$$(\partial G / \partial n)_{n', TP} = \mu_{n', TP}$$

今 T 、 n' 一定故、

$$(\partial (\mu_{n', TP}) / \partial P)_{n', T}$$

$$= (\partial (\partial G / \partial n)_{n', TP} / \partial P)_{n', T}$$

$$= (\partial (\partial G / \partial P)_{n', T} / \partial n)_{n', TP}$$

ここで $(\partial G / \partial P)_{n', T}$ はある一定量の溶媒の、溶質量、温度不変下での自由エネルギーの圧力変化である。即ち、この時の自由エネルギー変化の式は溶質不変故、変数はやはり先と同様 TP 2 変数であるから、 $dG = -S dT + V dP$ で与えられる。それ故、次式が成立する。

$$(\partial G / \partial P)_{n', T} = V$$

$$\therefore (\partial (\mu_{n', TP}) / \partial P)_{n', T} = (\partial V / \partial n)_{n', TP} = V''_n \quad (8)$$

$$\therefore \mu_2(TP') - \mu_2(TP)$$

$$= V''_n (P' - P) \quad (7')$$

V''_n は、いわゆる部分モル体積であり、(6) (8) は詰まるところ、(4) から溶媒粒子のケミカルポテンシャルの圧力変化は溶媒のみ、溶液何れの場合にも同じであることを示している。このことは互いに濃度の異なる溶液-溶液間の浸透圧平衡を論じる場合に必要である。但し、以上の論理展開は系の状態方程式は理想気体のそれを用いていることを注意しておく。これについては後に言及する。

以上の展開から (4) と (7) あるいは (7') より、溶質のモル分率を χ' $\ll 1$ (希薄溶液) として

$$-RT \ln \chi = -RT \ln (1 - \chi')$$

$$\doteq RT \chi'$$

$$\doteq RT (n' / n)$$

$$= V'_{n} (P' - P) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \therefore (P' - P) &= R T (n' / n V'_{n}) \\ &\cong R T (n' / V) > 0 \quad (10) \end{aligned}$$

ここで、 V は溶液中の溶媒体積であり、明らかにこれは希薄溶液の体積と見なせる故、(10)はいわゆるファント・ホッフの式である。

以上のことから、従来の熱力学では浸透圧は単に溶媒、あるいは溶液のケミカルポテンシャルの圧力依存性から、導かれていることがわかる。より具体的に言えば、半透膜を介して溶媒単位粒子数当たりの移動に関する自由エネルギー変化： $V'_{n} (P' - P)$ を物理学的に考慮することなく、単に溶液にかかる圧力が P から P' になれば、溶液のケミカルポテンシャルは溶媒と等しくなり、溶媒からの溶媒浸透が止まるということである。この時、浸透圧 $(P' - P)$ は(10)の状態変数、 $T V n'$ から定まってくる圧力に等しいこともわかる。しかし、ここで間違えてはならないが、溶液にかかっている圧力はあくまで P' であり、この圧力、あるいは溶液の状態を指定する状態変数は $T V n n'$ なのである。それ故多くの熱力学テキストでは(10)式が理想気体の状態方程式に同じであるとして、溶液の溶質状態は理想気体に等しいなどとする、極めて安易な解釈をしているようであるが、それは誤っていることになる。更に注意しておくことがある。それは以上の取り扱いは溶液を静水圧（各系に作用している圧力は系の全ての壁面で同一）下で考察しており、系の事実としての状態記述はしていないことである。

2. 従来の取り扱いに対する疑問

まず第一は(1)の成立である。すなわち、従来の熱力学論理に依る限り、ケミカルポテンシャルが等しいことによって成立する平衡は等温等圧下である故、こ浸透圧現象のように異なる圧力下での平衡においては導出できない。我々の論理を用いれば、溶媒、溶液は先と同様の状態に置かれており、また粒子数変化は溶媒のみであることを考慮して

$$\begin{aligned} \text{溶媒} : dE_1 &= -P dV_1 + dW_{n1} \\ &= T dS_1 - P dV_1 + \mu_1 dn_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{溶液} : dE_2 &= -P' dV_2 + dW_{n2} \\ &= T dS_2 - P' dV_2 + \mu_2 dn_2 \end{aligned}$$

$$\therefore dS_T = (\mu_2 - \mu_1) dn_1 / T$$

$$\therefore \mu_2 (T, P') = \mu_1 (T, P)$$

即ち、導出可能である。

第二に、従来の論理展開では、溶液に対する加圧を解いた場合に生じる液柱高差の形成は説明できないことである。フアント・ホッフが行ったことは溶液側を加圧して、溶媒、溶液のケミカルポテンシャルを等しくする為には(10)の関係が成立する必要があるということを示しただけである。それ故、両液を等外圧下に置いた時、液柱高差が生じることは直感的には理解できるが、しかし、溶媒が完全に浸透した平衡状態では、溶液の組成は変化しており：溶媒モル分率： $x \neq 1$ 、フアント・ホッフの関係式：(10)は成立しないのである。それ故、仮に適用したところで、 $P' = P$ となって事実を説明しないことは明らかである

第三に、従来の論理展開は、第二の疑問にも関係するが、暗黙の内に静水圧、従って理想気体を考慮して行われていることである。重力場における液体に熱力学論理を適用するには、この静水圧が関係する故、系の圧力を考慮に入れる場合、それなりの注意が必要である。そこで以上の浸透圧現象取り扱いを全て理想気体に関したものとして考察し直してみることにする。溶媒は純ガス、溶液は理想混合ガスとし、適当な半透膜の存在も可とする。この結果、両者の解釈の違いは論理そのものが暗黙の内に理想気体を考えている故に、液高差が生じても、その際の膜の両側の圧力は同じであるということだけである。言うまでもなく、ここには第二の疑問は無いということである。すなわち、気体は重力場での位置エネルギーを持たない、と考える良い為、静水圧の取り扱いができるということである。

結局、第二の疑問を解消するには静水圧の取り扱いを正しいそれへと変えることになる。

3. 我々の取り扱い－重力場ポテンシャルの導入

一つの管に溶媒、他のそれには溶液を入れた管を半透膜で連結したものを、先ずそれぞれの管：系を別個に切り離して、その等温等圧下での変化を考える。電位概念に相当して、単位粒子数当たりの位置エネルギーを G_1 、 G_2 （重力場ポテンシアル）とすれば、位置エネルギーは系の粒子数の関数と考えられることから（当然ながら、これらは管底面積、温度、圧力等々に関係するが、考えている状況下では一定と見ることが可能であろう）粒子数変化による、その微分変化量は次の関係式を成立させるであろう。そして、この現象の場合、各液にかかる圧力は各系の部分部分で異なり、従って系の状態から定まってくる、いわゆる状態量ではない。電池現象の場合、系にかかる圧力はその現象には無関係として扱え得たが、ここでは位置エネルギーを考察する故に通常取り扱い出来ないのである。そこで、非静水圧で記述される体積仕事は不可逆過程では明確にそれを記述することはできないが、膜の両側で同じ圧力下にある溶媒、溶液（互いの密度が異なることを考慮している）は互いに膜近傍で、別個に局所平衡にあると近似すれば可逆過程が記述でき、以下の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} dE_1 &= -P dV_1 + G_1 dn_1 \\ &= T dS_1 - P dV_1 + \mu_1 dn_1 \end{aligned}$$

管 1 において、半透膜の存在が電池における半電池平衡と同様の平衡状態を成立させていると考えられるから（要するに溶媒、溶液何れも膜を挟んで、互いに別個の、あるいは無関係な平衡にあると考えるのである。つまり各液は、もし膜がなければその与えられた条件の中で、粒子数変化に無関係な平衡にある。しかし、膜があれば、そこより粒子の移動が可能であるから、その粒子移動による熱力学的エネルギー：自由エネルギーの移動： $G_1 dn_1$ 、 $\mu_1 dn_1$ があり得ると考えて、その変化の記述をするのである）、 $dS_1 = (G_1 dn_1 - \mu_1 dn_1) / T$ より、平衡ではエントロピー生成はゼロである故

$$\begin{aligned} \therefore G_1 dn_1 &= \mu_1 dn_1 \\ \therefore G_1 &= \mu_1(T, P) \\ &= RT \ln \chi(T, P) + \mu_0(T, P) \end{aligned}$$

$$= \mu_0(T, P)$$

(∵ 理想気体近似を考えている。 $\ln \chi = 1$)

μ_0 : 溶媒のみのケミカルポテンシアル)

管 2 : 溶液においては

$$\begin{aligned} G_2 &= \mu_2(T, P) \\ &= RT \ln \chi(T, P) + \mu_0(T, P) \quad (11) \end{aligned}$$

(11) より、溶液側の単位粒子数当たりの位置エネルギー (=ケミカルポテンシアル) は溶媒のみのそれに比べて小さい (∵ $\chi < 1$) ことが分かる。従って、この理由によって、管 1 の溶媒は管 2 に移動可能である。このことは管 2 に、(11) から溶媒単位粒子数当たり ($-RT \ln \chi$) に相当した位置エネルギーを加えてやれば (ケミカルポテンシアル = 重力場ポテンシアルの増加)、溶媒の浸透は生じないということである。事実、既に見てきたように溶液側を加圧して溶媒の浸透を止めることは重力場ポテンシアルを加圧により大きくすることである。あるいは等圧下での液柱高差の存在は、溶液側に位置エネルギー増加が見られるわけであり、このことが膜を介しての圧非平衡の存在を許すものである。

以上のことから、管 1, 2 が平衡になるには ($-RT \ln \chi$) だけの重力場ポテンシアルを管 2 に加えることが必要である。そこで管 2 を加圧することがそのポテンシアルを大きくすることであるから、平衡時溶液にかかる圧力を今 P' とすれば、

$$\begin{aligned} G_1(T, P) &= \mu_1(T, P) = \mu_0(T, P) \\ &= G_2(T, P) - RT \ln \chi(T, P) \\ &= \mu_2(T, P) - RT \ln \chi(T, P) \\ &= \mu_2(T, P') \quad (\because (4)) \\ &= G_2(T, P') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore G_1(T, P) &= \mu_1(T, P) \\ &= \mu_2(T, P') = G_2(T, P') \end{aligned}$$

$$\text{or } \mu_2(T, P') - \mu_2(T, P) = -RT \ln \chi(T, P) \quad (12)$$

あるいは全系のエントロピー生成を考慮して

$$\begin{aligned}
 d S_1 (T P) + d S_2 (T P') & \\
 &= (G_1 d n_1 - \mu_1 d n_1) / T \\
 &\quad + (G_2 d n_2 - \mu_2 d n_2) / T \\
 &= (G_1 - G_2) d n_1 / T \\
 &\quad - (\mu_1 - \mu_2) d n_1 / T \\
 G_1 (T P) &= G_2 (T P') \\
 \text{and } \mu_1 (T P) &= \mu_2 (T P')
 \end{aligned}$$

各系の平衡の存在を考えているので、この結果は (12) に同じであり、また (12) は (4) から導かれている。従って、加えるべき重力場ポテンシアル： $(-RT \ln \chi)$ は既に従来の熱力学論理で導かれていたところの (10) の関係を満たすものである。そして溶媒浸透がもはや起こり得ない、完全な浸透圧平衡の条件は (11) で (13) 成立、従って

$$-RT \ln \chi (T P) = 0 \quad (13)$$

$$\ln \chi (T P) \doteq \ln \chi (T P') = 0 \quad (\because (3))$$

$$\therefore \chi = 1 \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 \therefore G_1 (T P) &= \mu_0 (T P) = G_2 (T P') \\
 &= \mu_0 (T P') \quad (\because (12)) \quad (15)
 \end{aligned}$$

即ち、(14) から溶液は溶媒と見なせる状態で完全な浸透圧平衡に到達することが分かる。また、(15) から、この時、 $\mu_0 (T P) = \mu_0 (T P')$ 、即ち、圧力の異なる溶媒のケミカルポテンシアルが等しくなることが完全浸透圧平衡の条件であることがわかる。

ここにおいて、浸透圧平衡成立に必要な、溶液側に加えられるべき単位粒子数当たりの位置エネルギー (=ケミカルポテンシアル)、すなわち液柱高差の存在が説明された。すなわち、溶媒、溶液間での単位粒子数当たりの自由エネルギー変化が位置エネルギーへと転換しているのである (もっと直裁的な自由エネルギー

一変化を示すとすれば、(7) (7') の関係成立の物理的描像は要するに、単位粒子数当たりの溶媒が等温下、圧力差のある膜を通過する際の自由エネルギー変化故、 $dG = -S dT + V dP + \mu d n$ より、 $\int dG_0 = \int V_0 dP$ (添字は単位粒子数当たりの量を意味) $= V_0 (P' - P)$ 。但し、この考察は圧力差： $(P' - P)$ 間で、事実としての溶媒粒子移動があることを意味しているのではなく、考えられている自由エネルギー変化がこのような $(P' - P)$ 間粒子移動に依るものに等しいことを言っているだけなのである)。そして、この自由エネルギー変化が重力場における位置エネルギーへ転換しているという論理は、後に指摘される浸透圧関係式： $(P' - P) = \pi = \rho g h$ を用いれば、単位粒子数当たり、次のように示せる。 $(-RT \ln \chi) = \pi V'_{n} = V'_{n} \rho g h = m_0 g h$ 。このことは溶媒粒子の浸透が溶液液面を重力に逆らって上昇させることを説明する。そして浸透圧： π は膜にかかる両液の圧力差であることから、完全浸透圧平衡成立においては、明らかにこれは液柱圧： $\rho g h$ (ρ : 溶液、あるいは実質溶媒の密度、 g : 重力加速度、 h : 液柱高) に等しいこと、位置エネルギー増加は $V \rho g h = m g h$ であることが理解される。

以上から、我々の疑問、即ち、浸透圧平衡における溶液側の液柱高差の存在は重力場における位置エネルギーを有している故に、それは真の熱力学的平衡ではないのではないかという疑問が解消され、かつこの現象は真の熱力学的平衡を生じていると同時に、非状態量である重力場の位置エネルギーの存在も可能である、ということが明らかになった。但し、ここで言う真の熱力学的平衡成立の意味は、エントロピー生成という不可逆過程は終息しているという意味においてである。すなわち、エントロピー生成過程は自由エネルギー変化 (溶媒側：減少) が重力場における位置エネルギーに転換 (溶液側) した時点で終了しており、熱力学的には平衡に入ったという意味である。しかし、自由エネルギー変化は位置エネルギーへ転換したのであり、この熱力学的平衡系からは仕事を取り出せてもよいのである。即ち、変化はいわゆる自由エネルギー減少則に従ったものではなく、エントロピー生成終息則とでも言うべき法則に従っている、ということである。この結論が電池現象に同じであることは、もはや言うまでもない。そして、この結論は一般的には、熱力学的エネルギーは非状態量的エネルギーへの転換が可能であることを意味し、また電池現象、あるいは電池という装置などと同じく、この

浸透圧平衡、あるいは半透膜という装置からも、前者については既に行われているが、この前者に同じく、我々が熱力学的事象から有意なエネルギーを取り出せることの証明でもあることになる。言うまでもなく、このような熱力学理論はいまだかつて存在したことはない。しかし、電池現象等を論じている時点では決して明確ではなかった、この考えは、いまや極めて一般的な浸透圧現象考察において、より確実なものになったようにも思える。

更に考察を進めれば、特にこの浸透圧平衡においては、電池の場合と異なって、互いの液は、その単位粒子数当たりの位置エネルギー（いわゆるポテンシャル）が関与しなくても（電池の場合における電位は半電池内化学反応に電荷移動が伴うことにより、必要不可欠の概念である）、換言すれば重力場には無関係に、2液間に浸透圧現象は生ずるであろうことが推察できる。なぜならば、2液間の浸透圧現象はこれらのケミカルポテンシャル差に起因して生じているのであり、重力場ではこれらが重力場のそれに等しかつたに過ぎない故である。このことは次のように示される。例えば一つの管でのエントロピー変化は次式で与えられることは既に見た通りである。

$$d S_1 = (G_1 d n_1 - \mu_1 d n_1) / T$$

ここで $G_1 = 0$ とすれば、つまり重力場ではないとすれば、膜を通過して出入りする粒子はない故、その変化の可逆過程記述はない ($\mu_1 d n_1 = 0$)。しかし、仮に $G_1 = 0$ であっても、膜を介して溶媒粒子の移動があるとすれば、これに伴う不可逆過程でのエネルギー変化を $d w_{n1}$ として次式が書ける。

$$d S_1 = (d w_{n1} - \mu_1 d n_1) / T$$

全系でのエントロピー生成を考慮すれば、エネルギー保存則から $d w_{n1} + d w_{n2} = 0$ であるから、 $d n_1 + d n_2 = 0$ を考慮して、 $G_1 = 0$ の場合同様の平衡条件： $\mu_1 = \mu_2$ が導け、従って浸透圧平衡も言えることになる。しかし、そこにおいて生じる自由エネルギー変化は重力場の場合とは異なって、位置エネルギーに転換されることはないであろう。なぜならば、平衡における $d w_{n1} + d w_{n2} = 0$ の関

係はいわゆるポテンシャルの釣り合い： $G_1 = G_2$ を必要としないからである。

以上のことから、例えば水中に置かれた植物、あるいは動物細胞はそれらの位置エネルギーには無関係に、しかし、それらのケミカルポテンシャル差に関して、自由エネルギーの流入を受けることが出来る、と考えられる。具体的には水中に置かれた赤血球細胞の起こす、いわゆる溶血現象などは、溶媒、溶液間のケミカルポテンシャル差による自由エネルギー流入によって起きているということである。あるいは細胞内反応は触媒機能を持つ酵素によって、より低エネルギーで生じると考えられているが、これもまたこうした浸透エネルギー（とでも言うておく）に依っている可能性は必ずしも否定できないものとしてあることになる。

そして、またこの浸透エネルギーは、例えば重力場においては、すでに見てきたように溶媒、溶液間のケミカルポテンシャルが同等になれば、その進入は止まるのであるが、もしここで溶液側に溶媒の蒸散機構が存在するとすれば、その周期的な濃度保持が可能となり、従ってこの浸透エネルギーは定常的に溶液側に移動可能である。この例としては植物における地中からのその体内への移動などが考えられる。このことは重力場でない場合においても、この蒸散機構的なものが存在可能であれば、そこには同じく定常的、かつ周期的なエネルギーの流入が可能であり、このような事例が存在しても不思議はないであろう。こうしたことは今後の課題ではあるが、少なくともこれまでの論理からすれば、十分考えられることであることを、ここに記しておくことにする。

ここに至って一つの訂正が必要となった。すなわち、以上の見解は、我々の今までの見解、すなわち半透膜は自由エネルギーの位置エネルギーへの転換装置というそれを訂正させるものであることである。そして正しくは半透膜を介して、いわゆるU字管構造で重力場に置かれた溶媒、溶液（あるいは互いに濃度の異なる溶液）が、その転換装置であるということである。

*** 浸透圧関係式： $\pi V_0 = n' RT$ は

なぜ理想気体の状態方程式に類似するか？

” 容器が半透膜で二分され、どちらにも純粋溶媒がはいっているものを考える。溶媒は半透膜を自由に通り抜けることができるから、膜の両側の圧力は等しいで

あろう。ここで片側にだけ何か物質を溶かす。... (分子) 運動論によると、溶解物質の分子の速度は分子が溶液中にいるという事実に影響されず、分子が気体状態にあるとした時の速度に等しい。それゆえ、溶解物質の分子が膜に衝突する数および衝突の強さは、気体に対し期待される衝突の数および強さに等しい。”詰まり、溶液中の溶質分の衝突差が浸透圧を説明する、というわけである。

これはフェルミによる、浸透圧関係式が理想気体の状態方程式に等しいことの説明であるが、この説明は状態方程式云々の前に、奇妙な内容であることに気づく。なぜならば、先ず彼は浸透圧は溶液柱の溶媒柱に対する液柱高差からして、溶液側の膜にかかる圧力は大きい、これが浸透圧であると定義している。つまり、圧力を溶液側にかけることは溶媒の溶液側への浸透を防ぐことを意味する故に、この圧力を”浸透圧”としている。しかし、彼の上述、浸透圧存在の理由は、溶媒が溶液側へ浸透する理由では決してないことに気づくべきである。すなわち、彼の考えは溶媒側からの浸透理由を不問にし、溶液側がこれを阻止できる理由として、溶液側に存在する溶質分子の気体分子的挙動がこれを可能にしていると説明しているのである：端的に批判すれば、彼は溶液側の膜への圧力が大きい理由として、単に溶質分子の衝突分だけ大きいと言っているに過ぎない（しかも、この言説は詰まるところ、溶質分子は理想気体のように振る舞っており、実に疑わしい）のである。また、溶液側加圧に依って浸透圧平衡になるということは、非加圧での浸透圧平衡においては膜の両側での圧平衡は成立していないことに注意しなくてはならない。すなわち、彼はこの熱力学的にもっとも重要な、すなわち浸透圧平衡にありながら膜を介しての圧平衡不成立については何ら説明していないのである。更に、もっと基本的な彼の解釈そのもの、すなわち溶液が理想気体の状態方程式を満足するという判断そのものも誤っていると言わざるを得ない。すなわち、溶液は事実としては圧力 P' の下にある（膜近傍の局所的平衡を考えている）のであり、浸透圧： π の下にあるのではないということである。あるいはこの P' は溶液の状態変数、 $T V n n'$ に依って決まる状態変数である、ということである。つまり、 $\pi V_0 = n' R T$ という関係式は、決して溶液の状態方程式ではなく、それは π が単に溶液に関する状態変数： $V_0 n' T$ に対して、このように関係していることを示しているに過ぎないのである。換言すれば、 π は明らかに状態変数ではなく、従って系の状態を記述することは出来ないのであり、溶

質分子の衝突云々は全く論じられないことは明らかである。また、なぜ理想気体類似の関係式が得られるかの理由であるが、それは、正に我々が浸透圧現象を熱力学的に取り扱うことにおいて、液体に関するケミカルポテンシャルを理想気体に関連させた近似表現を用いざるを得ない、という事情にあるのである。すなわち、我々は理想気体のケミカルポテンシャル表示から、液体のそれを類推しているからなのである（第4節：ケミカルポテンシャルの決定、参照）。

然るに、思えば我々の高校時代からも（今からおよそ40年前）、この浸透圧関係式は理想気体に関係付けられて説明されていた。なぜ、我々はそれを記憶しているか、言うまでもなく、それは”胡散臭いものであった”からである。ところが、このフェルミの解釈について、2001、2年頃、さる掲示板で真しやかに”くり込み理論とか何とか、、、で説明できる云々”である。そして、その議論に登場していた（後述、”熱力学テキストナンセンス集”にも登場している）”xさん”は遂に熱力学テキストを出版し、信じられないような”浸透圧理論”を展開しているのである。すなわち、彼の溶質分子は溶液中を正に真空中の如く、従って、明らかに理想気体として、自由に運動している！これではフェルミ同様の誤りである。付言するならば、このフェルミの見解を批判的に捉えているのは、またも後述、”ナンセンス集”中の田崎氏である。しかし、彼のフェルミ批判は実に紳士的であり、我々のような朴訥なそれではない。要するに、誤りの全ては、既に指摘したこと、すなわち浸透圧： π は状態変数ではない！ことにある。

*** 浸透圧の大きさには要注意？

今、簡単に0℃、1モル濃度溶液1ℓの浸透圧を計算してみると、それは何と22.4気圧！である。

最近（平成14、5年）、高速道路の橋脚コンクリートのひび割れを調べたところ、内部の鉄筋が一本といわず、かなりの数で、凄まじい破断を起こしていることが分かった。テレビニュース次元では、コンクリートの一部が何らかの原因で溶解しており、またゲル状の物質が形成されていたそうである。このゲル状物質、明らかに半透膜の性質を有することが容易に予想できることを思えば、これ

は、正に浸透圧によるものではないかと考えられる。思えば、アスファルトを突き破って成長する筈もまた、この浸透圧を考慮すれば、理解できることではないか、、、。

5 第二法則、より普遍的な第二法則とは何か

これまでの考察の集大成として、第二法則とは何か、という問題提起が必要となる。すなわち、従来の熱の流れに関係したクラウジウス、ケルビン、あるいはプランク等の第二法則は、すでに見てきたように確かに孤立系のエントロピー増加、あるいは仕事の熱への変換という変化の一方性、すなわち第二法則の神髄を導き得る。しかし、その一方で、個々の変化の過程におけるエントロピー生成については何一つ論じられないのである。それ故、個々の系の変化を論じるには、その系を含む孤立系に関して論じざるを得なく、それはしかも決して十分な議論を可能とするものではない。従って、従来の熱力学における第二法則は決して充足された、あるいは完全な法則とは言い難い面がある。

そこで従来の第二法則を、例えばニュートン力学に関する諸法則と比較しながら考察すれば、例えば、運動量保存則は力学第三法則から数学的に、また新たに仕事の概念を導入すれば、第二法則からまたもや数学的に全エネルギー保存則が導出される。要するに先行する法則から、これら運動量保存則、全エネルギー保存則が数学的に導出される時、これら導出された法則は決してその科学を定義する法則ではないということである。

この観点からすれば、エントロピー存在 ($\oint dQ/T=0$)、あるいは定義は、熱の存在を認めた上で成立する熱力学第一法則から数学的 (積分因子存在条件) に導出されるが故に、エントロピー存在は力学における運動量概念、仕事概念、運動エネルギー概念の導出に等しく、熱力学を構成する基本法則ではあり得ないことになる。このことは、第一法則を $dE = dQ + P dV$ とした時点で熱量変化: dQ は E , V という状態変数で記述されることから、それは状態量の関数となり、熱の認識であるエネルギー、かつ不可逆的に移動する物理量という二つの認識の中、前者はエントロピーとして取りこまれているが、後者は第一法則に取り込まれていないことである。もっとも、ここで、仕事: W を状態変数で表せない、すなわち変化が準静的過程でないならば、従って不可逆過程では $dQ = dE - dW$ となり、 Q は状態量の関数ではなくなる。しかし、この時もまた、変化の前後の状態は分かっていることからエネルギー保存則は成立し、従ってこれを表す上式を書く限り、熱のエネルギーとしての認識は為されているのである。この時、エ

エネルギー保存則からはエントロピー存在が言えないことになるが、しかし、準静的過程からの考察でその存在は明らかであり、敢えて非準静的過程からその存在を言う必要はない。

以上のことから、残る一つの熱の認識：不可逆性：熱の流れを熱力学論理内に取り込む為には、第一法則からのエントロピー概念をこの熱の流れに結び付ける考察が必要であり、それが第2章9節”引用部分”ということになる。従って、孤立系のエントロピー増加は熱の流れに起因しているということであり、熱の不可逆性は確かに熱力学論理に取りこまれている。それ故、法則の観点からすれば、第一法則は準静的：可逆過程で表したエネルギー保存則、第二法則はクラウジウスの原理ということになり、これらをエントロピー概念から見れば、第一法則でエントロピーは定義され、第二法則で孤立系におけるその増大を言うことになる。これは正に従来の熱力学論理そのものとなる（しかし、こうして得られた熱力学論理における孤立系のエントロピー増大則は、第1章1－3節：最大仕事の***註で示したように、決して一般的な”変化の方向”を言うものではなく、それは単に仕事は熱に変わり得るが、その逆は許されない、という仕事－熱間の、極めて限定された”変化の方向”しか意味していないのである）。

しかし、カルノー自身が提起した可逆、不可逆性は決して、この熱の流れというそれではない。すなわち彼にとっては、熱の流れは熱機関熱効率考察の大前提であり、その上に立って変化の過程における可逆性を創出したのである。このことへの理解は、彼がサイクルを設定した時点で熱の流れの不可逆性を考慮していることに気づけば易しいことである。すなわち、もし熱の流れの不可逆性を前提としないならば、熱は全て仕事に変え得る故、低熱源は必要ではなく、ひいてはサイクルの考察も必要ではないからである。こうして我々の熱力学論理は彼の創出した変化の過程における不可逆性を基に創り上げたものであるということになる。そして、その結果は従来の熱力学論理をすべて含むものとなっていることはすでに述べた来たとおりである。そして、現在の熱力学論理の誤りは、熱の流れという不可逆性のみしか明らかにし得ていないにも関わらず、あるいは処理し得ないにも関わらず、摩擦等の変化の過程における不可逆性までも処理し得ていることである。

以上から、従来の熱力学が第二法則としてきた熱の流れという不可逆性は必ず

しも、より普遍的第二法則と言えない、ということになる。我々にとって、熱の流れという不可逆性は、カルノー同様熱力学成立の大前提と捉えることも可能ではあるが、それはしかし、一方で熱力学論理の論理的基盤の脆弱さを認めることでもある。そこで我々はこの変化の過程の可逆不可逆性から、熱の流れという不可逆性を導出することを考えることにする。もしこれが可能であれば、我々がそれとなく、論理的不整合性を感じていた現象、例えば断熱変化（ここには熱が関与していないにも関わらず、その熱力学的処理が可能である）であっても、正当な熱力学的現象として説明できる、という確固とした論理的基盤を得ることになるからである。

さて、この問題の解決は容易である。我々は変化の過程の不可逆性から $T d S > d Q$ を導く。これより、断熱、孤立系ではエントロピーは増大する。従って、今二つの高低熱源からなる系のエントロピー変化を求めれば、高熱源 T_1 低熱源 T_2 間で熱 $d Q_1$ が移動したとすれば²⁾、全系：孤立系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} d S_T &= d S_1 + d S_2 \\ &= d Q_1 \left(1 / T_1 - 1 / T_2 \right) \end{aligned}$$

ここで、第二法則の要請 $d S_T > 0$ であるためには $d Q_1 < 0$ でなくてはならない。即ち、熱は高熱源から低熱源に移動しなくてはならない：熱の流れの不可逆性が導出できた。この結果、明確には熱の流れという不可逆性しか意味し得ないクラウジウスの原理、ケルビンの原理、あるいはプランクの原理等々、これまで第二法則として、提唱されてきたいかなる表現も、変化の過程の不可逆性から説明されること、従って普遍的第二法則、真のそれは変化の過程におけるそれであることが言えるのである。例えば、ケルビンの原理を導出するとすれば、周知の式： $\oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T < 0$ において等温サイクルを考慮して

$$\begin{aligned} dT &= 0 \text{ 故に} \\ \oint dQ &= - \oint (dw + PdV) < 0 \\ \therefore \oint dQ &= - \oint dw < 0 \quad \text{or} \quad \oint dw > 0 \\ (\because \oint dE &= \oint dQ + \oint dw = 0) \end{aligned}$$

or $\oint PdV=0$ (\because 可逆 : $\oint dE=T\oint dS+\oint PdV=0$ から $\oint dS=0 \therefore \oint PdV=0$))

即ち、等温サイクルにおいては外界に仕事をする事は出来ない事は容易に示される。

また、プランクの原理については、最近出版された熱力学テキストにおいて、断熱、かつ系の体積一定で系に力学的仕事を加える時、系の温度は上昇する、という表現で紹介されている。これは言うまでもなく、ジュールの羽根車の実験、すなわち熱と仕事の当量関係を示した実験の熱力学的表現である。このプランクの原理の、我々の論理からの証明は以下のようになる。

我々の理論では、 $dE = dQ + dw = TdS - PdV$ 、 $dS = dQ/T + (dw + PdV)/T$: 最大最小仕事の原理から、第二項正でなくてはならない。然るに $dQ = 0 = dV$ 故、 $dS = dw/T > 0$ となる。従って $dw = dE > 0$ でなくてはならない。そして、 $dV = 0$ 故に、ここにおける dw は体積仕事を意味せず、体積仕事以外の一般的仕事を意味する。この時、 $E = E(T, V)$ として、 $dE = (\partial E/\partial T)_V dT = C_V dT > 0$ 。ここで、既に2-3節で指摘しておいたように、熱の認識という熱力学の大前提から、比熱は常に正值でなくてはならない故、 $(\partial E/\partial T)_V = C_V > 0$ 、従って $dT > 0$ でなくてはならない。すなわち体積一定の変化では T 上昇と共に E 増加であり、 $dw > 0$ 、従って内部エネルギーの増加は温度上昇を来さなくてはならない。即ち、彼らの言うところのプランクの原理：定積、断熱下で外系との間に仕事交換が存在する時、その仕事は常に外系から為されるだけであり、かつこの時温度上昇があることは不可逆変化である、ことが導出された。ここにおける熱力学的視点は、要するに加えられた力学的仕事が体積一定という条件に依って、熱力学的位置エネルギーとでも言うべき $X dx$ への変換が出来ず、全て内部エネルギー、従って有用な仕事に変換出来ないそれ、に転換されたということであり、あるいはその内部エネルギー増加は全てエントロピー増加に依るものであるということである。

最後にこの可逆不可逆概念に関して、敢えて述べておくべきこととして、現象の記述に関する可逆不可逆概念が存在するという事である。すなわち我々は物事の考察において、そこに言葉が無い限り、何の考察もできない。言葉不在、あ

るいは状態変数が存在しない限り、不可逆過程は考察できないのである。従って、従来の熱力学第ゼロ法則：熱の定義、あるいは熱の流れは以上の考察から第一、第二法則にに含まれている故、第ゼロ法則をこの状態変数による変化の記述可能性、あるいは不可能性とすることは、この科学の現象論性を思うと実に相応しいことと考えられる。

終わりに

従来の熱力学論理を検討し、そしてそれより指摘されてくる様々な疑問をすべて解消するような、あるべき熱力学論理を求め、しかる後その論理の正当性をいくつかの熱力学的問題に適用して確認するという作業は、ここにきて何とか達成されたのではないかと思う。従来の熱力学論理が、論理的矛盾を含みながらも結論してきた多くのそれは、結論としては、実際的には大きな誤りはない。しかしその論理の誤りは、この科学の理解を困難にし、多くの学生たちを苦しめてきたことは確かであり、そして現在極めて注目されてきている非平衡熱力学の論理内にも持ち込まれている危険性もある。それ故、明らかにその論理形態に矛盾がある限り、できるだけ早い機会に以上述べてきた、新しい熱力学論理の検討されることを期待する。そしてこの新論理は単に従来の熱力学論理の訂正を行ったのみならず、その当然の結果として、新しく見出してきた意味ある結論を述べておくとなれば、先ず第一に真の不可逆性とは変化の過程にあるということであり、従来の熱力学における、いわゆるクラウジウスの原理：熱の流れという不可逆性、を初めとする種々の第二法則表現の不完全性を明らかにしたことである。すなわち、我々が提唱する変化の過程における不可逆性に従えば、熱の流れという、この最も根本的不可逆性であったところの、従来の第二法則も導出可能、あるいは証明されるものとしてあったことが理解される。更に、これを真の、普遍的第二法則として採用することは断熱変化等の熱の関与しない現象も、もはや何の論理的不整合性も心配することなく、その熱力学的処理が可能であることになる。第二に自発変化の特徴を正確に捉えたことにあると思われる。すなわち、そこでは、我々が系にあるエネルギーを出入りさせたとき、その系内にそれとは異なる、新しいエネルギー形態の発生があれば、それは第二法則から常に負であることが言えることである。あるいはエントロピー生成こそが新しいエネルギー形態を形成することである。これは明らかにエネルギー変換論；あるいはまた変化の不連続性論理；系の複雑性増大；進化の本質？（自発変化が生じれば、それは必ず系の複雑さが増すことは明らかである。なぜならば、この変化においては $dw = 0$ 、かつ $\sum dx \neq 0$ は存在し得るが、その逆である $dw \neq 0$ 、かつ $\sum dx = 0$ は存在し得ないのである。これは人間の現象認識からして、 $dw \neq 0$ であれば、必ず $\sum dx$

$dx \neq 0$ となるからである：これについては第2章末：自発変化の注を参照されたい)として、魅力ある論理展開の可能性を持っていると思われる。考えるまでもなく、この世界の在り様はまさに、このエネルギー変換そのものであるからである。しかも、例解した状態平衡、化学平衡にみられるように、それらのエネルギー変換は完全にある関係で結ばれているのである。世界の様々な変化、エネルギー変換がどのように結ばれているか、そしてその結果、その変化は如何様な状態に落ちついてゆくのか、こうした問題がこの論理の先には解決可能な問題として存在しているように思われるのである。我々の主張は取りあえず、この時点で終わりにするが、以上のような価値を持ったこの新論理が、単に熱力学のより明快な理解だけの価値に終わらず、正当に理解、発展されることを期待する。

終わりに：2

この本を書き上げてから、一体何年経たのか、もはやとっさの判断に依る限り不明である。もっともその間、あれこれと追記、書き直し等々の変更等もあったのであり、そういう事実からすれば、決して書き上げられていたことにならないかもしれない。こうした事情が、この”終わりに：2”を書かざるを得なくなった大きな理由である。すなわち、本熱力学論の価値を現時点で再度纏めておけば、既に指摘したことに加え、下記の事項は今までの指摘より、従来の熱力学論理の把握においては、更に意味あるものである。特に1)に関しては、多少の繰り返しはあるが、当初の我々の熱力学論理においては、クラウジウスの原理、すなわち熱の流れという不可逆性はカルノーが考えた如く、熱力学論理展開における大前提として扱ってきたものであるが、それが以上述べてきたような追記、書き直しの過程を通して最終的には、我々の提唱する第二法則、最大最小仕事の原理から導出できることが明らかになったことから、最も重要な結論であると言っておかななくてはならない。

1) 熱の流れという不可逆性、従って従来の熱力学論理基盤であるところの本原理、すなわちクラウジウス、ケルビン、プランク各原理を我々の熱力学は証明できることである。このことは熱の流れそのものの不可逆性は決して原理ではな

く、それは導出されるものであるということであり、また熱の存在はそれがエネルギーの一形態という認識、第一法則によって、すでに熱力学論理内に完全に取りこまれているということである。

2) また従来熱力学における極めて重要な法則、孤立系におけるエントロピー増大則は決して変化の方向を決定する法則ではないということである。すなわち、従来熱力学論理に依る、この法則の導出理論の中には、そのような変化の方向に言及できるだけの論理はないということである。それは孤立系においては単に、仕事は熱に変わり得るが、その逆、熱は仕事に変わり得ない、ということしか言えないのである。然るに我々の論理に従えば、変化は常にエントロピー生成方向にしか生じ得ないことは容易に示せるのである。但し、このことはエントロピー減少の不可逆過程の存在を否定するものではない。要は、そのような不可逆過程においても、エントロピー生成方向に変化は生じており、その結果としてのエントロピー変化の総量は負であり得るのである。

3) 更にエントロピー生成は、変化する個々の系には常に存在し、かつ個々の系において異なる。従って、時間の流れの一方性をこのエントロピー生成のそれに等しいとすれば、時間：エントロピー生成は孤立系の一方的エントロピー増大のみを考える従来熱力学論理と全く異なり、時間は個々の系において、個々別々に存在するものである。

4) 電位、浸透圧の考察から、非状態量についての新しい知見が得られることも記しておくべきであろう。即ち、これら非状態量の存在から、熱力学的位置エネルギーの蓄積という問題が解けるのである。例えば、自発変化においては、既に述べたように常にこれらのエネルギーはエントロピー生成に伴い、減少するのみであったが、これら非状態量を熱力学的に捉えることによって、初めて熱力学的位置エネルギーの蓄積が言えるのである。しかし、これに関してはより深い考察をしていくべき状態である、と言っておこう。

以上4点を追記しておく。