

わずか 27 頁の熱力学書

1. 序
2. 熱力学史
 - 2-1. カルノーサイクル
 - 2-2. クラウジウスの考察
 - 2-3. エントロピー発見
 - 2-4. クラペイロンの考察
 - 2-5. 混迷の熱力学史
3. 熱力学的状態：平衡状態
 - 3-1. 系
 - 3-2. 状態変数・状態方程式・理想気体
4. 状態量：内部エネルギー
 - 4-1. 状態変数としての内部エネルギー
 - 4-2. 熱力学第一法則
5. 状態量：エントロピー
 - 5-1. 準静的過程
 - 5-2. 可逆、不可逆過程概念
6. 状態量変化の算出
 - 6-1. 理想気体内部エネルギー方程式・エントロピー方程式
 - 6-2. 一般系における状態量変化
7. 熱力学第二法則
 - 7-1. 最大最小仕事の原理
 - 7-2. 一般的な変化における第二法則：エントロピー生成
 - 7-3. エントロピー変化の物理的意味
8. 変化の方向
 - 8-1. 自発変化
 - 8-2. 自由エネルギー
 - 8-2-1. 2変数系：一定量理想気体
 - 8-2-2. 3変数系
 - 8-3. 3変数系エントロピー生成
 - 8-4. 一般化されるエントロピー生成
 - 8-5. ケミカルポテンシアル
9. 物理（状態）平衡、化学平衡成立条件
 - 9-1. 多変数系不可逆過程の2変数記述：気液平衡
 - 9-2. 反応進行度
 - 9-3. 化学平衡：質量作用則
10. 熱力学“原理”の証明
 - 10-1. クラウジウスの原理
 - 10-2. ケルビンの原理
 - 10-3. プランクの原理
11. 終わりに

1. 序

例えば、水をやかんに入れ、プロパンガスコンロにかけて加熱することを考えよう。ガス燃焼に依る発熱（1）は、より低温であるやかん、そして水に伝達（2）され、水温は上昇（3）し、やがて水は沸騰（4）を始める。沸騰している限り、水温の上昇はない（5）、etc.

さて、これ程までに身近な現象を果たして我々は科学の立場から、どこまで精確、詳細に説明できるか？科学とは何かの疑問があるかも知れないが、ここでは単により基本的な事実に基づいた世界説明法と考えて良い。そして、その具体的手法とは、よく知られた力学、電磁気、熱力学である。あるいは、いわゆる常識的に、物理、化学の知識と考えても良い。

- (1) 物が燃焼：反応すれば発熱する、なぜか？反応に依っては吸熱するものもある。そもそも熱とは何なのか？
- (2) 高温物体から低温物体へ熱は移動する、なぜか？この事実はもはや説明不可の現象：この世界の原理そのものであるのか？
- (3) 加熱すれば常に温度上昇とは言えない、後続沸騰は正に温度上昇はない、なぜか？
- (4) 物によって温度上昇の度合いが異なる、なぜか？
- (5) なぜ沸騰するのか？なぜ気化するのか？
- (6) etc.

熱、反応熱はさておき、水は分子から成り、その粒子は水の温度に応じた熱運動をしている。加熱されると、その温度に応じた運動、より激しいそれになり、やがては水分子間に働いていた分子間引力から自由になって気化する、、、。

このような答えが用意されているかも知れないが、果たして満足できるか？

この世界を力の存在で理解（力学）しようとするれば、このような答えもまんざらでもない。しかし、力学のみではこの現象に限らず、ほとんど全ての現象は説明不可なのである。例えば、なぜ分子は温度に応じた運動をしていなくてはならないのか？力学には温度の概念は全く無い！言うまでもなく熱の概念が無いからである。まして液体、あるいは気体云々の水という概念さえ無い。力学にとって、やかんの水はある質量を持った一つの点：質点に過ぎず、それは体積さえ持っていない。水温の上昇には輻射熱：電磁波も関係するが、その影響の大きさからして、ここでは考慮する必要はない。となると、我々はこの現象をどのように理解するか？ここにこそ熱力学が必要なのである。熱力学とはどのような科学か？それをこの後、紹介していくことにする。この時点で大事なこと、明らかに、熱力学は温度、体積、熱、物の状態、その変化等々を考察対象にした、正に我々の世界、事実そのものに直結した科学であるということである。

本書は、以上のように極めて重要な科学である熱力学が、その実状としては決して正しく理解されていない、あるいは理解困難な科学としてあることを思い、こうした状況を生じた理由等を明らかにし、かつ出来る限り、その熱力学論理の最短紹介を試みるものである。

2. 熱力学史

2-1. カルノーサイクル

一般に物体は加熱により、その体積を増加させる。即ち、周囲の物を動かす、仕事をすることになる。この仕事を連続的に取り出すには、加熱された物体は再度、収縮しなくてはならない。ここに熱機関のサイクル必要性がある。カルノーはこの熱機関の仕事能力を考察した。この結果を現在の熱概念を用いて述べれば、彼は高熱源で取り入れた熱量から仕事を取り出そうとする限り、その熱量全ては如何にしても、全て仕事に変換することの不可能性に気づいた。例えば、熱の出入りに対して、決してその温度を変化させない巨大熱容量の熱源に接して、ある物体が膨張仕事をする時、取り込まれた熱量は全て仕事に変換は出来るが、サイクルの為に元の状態に戻る過程で、得られた仕事は全て、その再帰過程に費やされてしまう、即ち、仕事は取り出せない。仕事を取り出すには膨張後、低熱源に接して、高熱源からの熱量の一部を捨てなくてはならないのであり、従って、高熱源からの熱量は全て仕事に変えることは不可能である。このことは同時に、サイクル仕事には最大値が存在しなくてはならないことを意味していることになる。

カルノー考察はカロリックという“元素”の移動を以て為された。即ち、物体が膨張する際に温度が下がるという事実は、カロリックが失われると解釈された為、彼は物体の膨張の際には高熱源 (T_1) からカロリックを供給し、その温度一定を保った。このことは物体の膨張に伴う仕事は高熱源からの移動カロリック量に依ることを意味する。この逆、即ち、圧縮過程の温度上昇はカロリック供給と考えられるから、以上の膨張過程の逆行は熱源から供給されたカロリックを元の熱源に返すことである。この時、物体は元に戻り、得られた動力 (仕事) も相殺されている。即ち、仕事は取り出せない。そこで、彼は膨張後の物体を熱源から断熱し、その膨張、即ち、カロリック放出過程を設定した。物体が温度降下したところで、その温度と同温低熱源 (T_2) に接し、その後、等温を保って圧縮する際、加えられたカロリックは低熱源に放出される。この時、高熱源で加えられたカロリック全てが放出されるはずである。なぜならば、先ず、この等温圧縮過程の後、再度断熱した上で為される物体の圧縮は先の断熱膨張時に放出されたカロリック量に等しい量を取り入れる。何故ならば、温度変化はカロリック移動量に依るのであり、今の場合、互いの温度変化は絶対値で $|T_1 - T_2|$ 故である。更に、このことはこの断熱過程における物体のする仕事、される仕事も互いに等しく、従って互いに相殺されることを意味している。次に、サイクル終了後、物体は元の状態に戻っている、即ち、物体の元々持っていたカロリック量も元に戻っていることになる故、高熱源からのカロリックは低熱源に捨てられた、その量に等しくなくてはならないことになる。さて、ここで、このサイクルが仕事を取り出すことが可能であるためには、もう一つの知識が必要である。即ち、高熱源で物体が為す膨張仕事は、低熱源で為されるそれより大きいことが必要であるが、このことは経験的知識として明らか、とされている。現代的には、一般に高温気体の圧力は大きく、従って、その圧縮に要する仕事はより大きく、逆に低温気体のそれは小さいことは容易に理解される。また、高温気体圧縮の逆、膨張を考えれば、高温気体のする仕事は低温気体のそれに比べて大きいことになる。こうして、仕事は取り出されるが、それは高熱源からのカロリックが低熱源に流れ込むことによって為されている、即ち、仕事はカロリックの流れに依って、得られると考えられているのである。

以上のカルノー考察から、仕事を取り出される為には温度差のある、少なくとも二つ以上の熱源が必要であること、高熱源でする仕事はより大きく、また低熱源でする仕事はより小さいほど、このサイクル仕事の総量は大きいことが分かる。従って、既に述べた気体の仕事：温度に関する経験的知識から、サイクル仕事の大小を決める因子は熱源の温

度差であり、かつ作業物質の如何には依らないことが理解される。これがカルノーの結論である。

しかし、現在の理解、即ち高熱源からの熱を全て仕事に変えることの出来ないこと、あるいはカルノーサイクル仕事は最大である、“真に物理学的な理由”は不明である。このことが理解されるには熱とはエネルギーの一形態であることが理解されるまでは不可能なのである。そもそもカルノーはカロリックの移動、流れに依る仕事を考察したのであるから、このような発想：熱を全て仕事に変える、には関係しない。彼はあくまでサイクル仕事の最大化条件を求めたのであり、それがカロリック流れの理想化であり、この観点からサイクル仕事の最大条件が得られたのであり、ここには彼のもう一つの、熱力学形成に関した、実に重要な発想が存在している。即ち、これこそが可逆、不可逆概念である。高熱源からのカロリックは全て低熱源に流れた！カロリックの損失はここには無い。彼は温度差のある物体間カロリック移動は“仕事をする事の出来ない無駄な流れ”であり、かつ摩擦に依る発熱、即ち、互いの物体間でのカロリックの放出に依る発熱、従って、外界へは仕事をしない“カロリックの損失”を避けたサイクル、即ちサイクル仕事最大化条件を考察していたのである。このことが既に述べたような、等温を保ったカロリック移動だったのである。カルノーの主張は明らかに、“このサイクルにはカロリックの損失は一切無い。従って、それは最大の仕事をし、かつ逆行可能：可逆である”ということである。

2-2. クラウジウスの考察

カルノーサイクルにおいて、低熱源に流れたカロリックが仮に周囲に何の痕跡も残さず、即ち、何の仕事も要しないで、元の高熱源に帰ることが可能であるとすれば、高熱源はもはや物体に新たなカロリック供給をする必要は無い。このことはカロリックの新たな流れを必要としない故、サイクルが無から無限の仕事を取り出すことを意味し、その存在は経験的にも、明らかに否定される。即ち、低熱源に流れたカロリックは決して何の仕事も要しないで、高熱源に戻ることは不可能であることが、この世界の有り様なのである。このことをクラウジウスは、既に熱がエネルギーの一形態であることをジュールによって示されていたことを考慮して、先ずエネルギー保存則から否定し、かつカロリックを熱概念に置き換え、原理として言明した。即ち、熱は何の仕事も要しないで、低熱源から高熱源に移ることは出来ない“このことを”熱を低熱源から高熱源に移すだけのサイクルは存在しない“と言明するテキストが多いが、サイクルそのものは元に戻るのであるから、それは存在しないに等しく、無駄な言明でさえある。

このクラウジウスの言明：原理はケルビンの原理、プランクの原理等々に変換可能である為に、いわゆる熱力学第二法則の様々な言明が存在することになる。熱力学史の不可解な論理展開の元凶、開始である。即ち、カルノーはこのような観点からサイクルを考察したのではないことは以上の記述から、既に明らかであろう。確かにカルノーもこのことは考察していたが、それは事実としてあり得ない、即ち、カロリックが低熱源から高熱源へ何の仕事も必要としないで移動することは、サイクル考察の大前提として否定されていたのである。この結果、後の熱力学の論理的基盤である可逆不可逆概念には全く無関係な、この原理に、このクラウジウス原理を契機として、実に多くの科学者達が囚われてしまったのである。

2-3. エントロピーの発見

クラウジウスに関しては、このエントロピー発見の業績を述べないわけにはいかない。

即ち、“世界（孤立系と彼は見ている）のエネルギーは不変であるが、そのエントロピーは常に増大している“という余りにも有名な熱力学第二法則の発見である。確かに、彼は熱機関熱効率考察から、いわゆるクラウジウス不等式を得ると同時にエントロピーを発見し、かつ第二法則：エントロピー増大則を発見するのであるが、その後の熱力学史を見る限り、特に後者に関してはその導出論理の誤りに依って、必ずしも肯定できるような業績とは言えないのである。

2-4. クラペイロンの考察

既に明らかのように、カルノーサイクル仕事の仕事量は計算不可能である。また、その仕事の最大性も他のサイクルの仕事が同じく計算不可能である故、その証明は必ずしも完全ではない。例えば、よく知られている論証法の要約は以下の通りである。

二つの熱源間で働く一般サイクル、カルノーサイクルから成る複合サイクルを考える。一般に行われている証明は一般サイクルに仕事をさせ、その際捨てられた低熱源の熱量を逆カルノーサイクルで全て吸い上げ、それにカルノー仕事を加えて、高熱源に熱を捨てる。この時、これら複合サイクルは結果として、一つの熱源で働くサイクルに成る故、ここにケルビンの原理：一つの熱源から仕事を取り出すサイクルは存在しない、を適用すれば、カルノーサイクルの為される仕事（＝する仕事）を超える仕事をする一般サイクルは存在できないことが容易に示される。このことは、仕事は全て熱に変え得るが、その逆は不可能ということである。

さて、この証明の不完全性であるが、それは以上の証明法はカルノーサイクルのされる仕事をする仕事に等しいことから、そのする仕事の最大性を証明するのであるが、もし、この複合サイクルを、カルノーサイクルを先行して構成すれば、今度はする仕事がされる仕事に等しいことから、その証明が為されることである。一見、許容可の感があるが、しかし、これは論理であって、それは決して数理化されてはいないのである。本来、計算不可のこれらサイクルの仕事は数理に基づいての比較はされようがないのである。このこともまた、熱力学理解を困難にした歴史的理由でもある。

クラペイロンはこうした状況の中で、一定量理想気体を用いてカルノーサイクルを構成した。即ち、理想気体のサイクル状態、従って仕事量はその状態変数から表された状態方程式を用いて完全に算出された。そして、このこと以上に、ここには熱力学にとって、実に重要な概念が生じている。即ち、カルノーサイクルの理想的な、損失の一切無いカロリック移動は準静的過程という概念で、数理化：数式表現されたのである。

更に、これはクラペイロンと言うより、むしろケルビンに依るのであるが、それまでの温度概念は理想気体温度が絶対化され、その物理学的にあるべき温度に統一された。即ち、温度に関して様々な変化を生じる事象から、様々な定義可能であった温度は、事象の存在そのものに関わる絶対温度は理想気体温度に等しいことが理解されたのである。ここにおける事象存在そのものに関わる温度、絶対温度とはカルノーサイクル考察の延長線上に、極めて自然に発生する温度概念である。即ち、熱がエネルギーの一形態である認識の下に、一般サイクル、カルノーサイクル等々の熱機関熱効率考察において、仮に低熱源温度がゼロであれば、熱は全て仕事に代り得ることが結論され、もちろん事実としてそのようなことは存在せず、また、このことは例えば、理想気体の状態方程式の破綻、従って、我々の物体の状態認識が不可能になることを意味する。即ち、我々に世界認識は存在しない。そして、この絶対温度発見の下に、高熱源からの熱を全て仕事に変えることの不可能性も証明されることになったのである。

2-5. 混迷の熱力学史

熱力学第一法則（エネルギー保存則）、第二法則（エントロピー増大則）を論理的基盤として、熱力学という科学は既に100年を遙かに超える時を経てきた。しかし、その理解は決して容易ではない。この理由は、例えば、力学、電磁気学が正に数理化された科学であることに反して、本科学はカルノー以来、確かにクラペイロンがカルノーサイクルを数理化したのであるが、そこにおける準静的概念を重視する科学者はいなかったが為に、言わば哲学的、論理的思考のみに拘泥した状況が続いていることにあるのである。

我々が構築すべき熱力学の有り様は既に明らかである。

3. 熱力学的状態：平衡状態

3-1. 系

コップの中の水を考える。そのまま放っておけば、水はやがて蒸発、無くなる。そこでコップを変形可能な壁で囲まれた密閉容器の中におき、その温度を一定に保つとする。幾らかの時間経過の後の水の状態、量はもはや全く変化しない：平衡状態にある。この状態を変えるには温度を上げる、柔らかい壁を押して圧力を加え、密閉容器の体積を変える等々の操作を行えば、水の量は変化する。なぜか？

科学の見方は以下のように行う。即ち、例えば、注目している水の、平衡状態における量は温度、あるいはそれにかかっている圧力等々によって変化する故、それはこれらの物理量の関数と見なすのである。このことは逆に、例えば、水の温度は水の量、かかっている圧力等々の関数と見なすことも可能であることを意味している。数学的には、例えば $Z = Z(x, y, z)$ では量：Zは変数 x, y, z の値によって決まることに同じである。

但し、この時、実に重要な条件が一つ存在する。それはコップの中の水、あるいはその上の水蒸気は互いにそれぞれ均一であるという条件が無い限り、以上のような関数の存在は無いのである。もし、均一ではないとすれば、その均一ではないという事実から、水、あるいは蒸気はそれぞれの中に、一般的には部分的に異なる組成、体積、あるいは温度、圧力等々を持つことを意味し、明らかにこれらの物理量の単一値では完全な記述、表現することは不可能である。即ち、水は水で十分均一であり、また蒸気は蒸気で十分均一である時、それぞれにその状態に関係した関数が存在するのである。もちろん、これらは互いに関係し合って変化する故に、これらの関数を関係付ける関数も存在すると考えられることも明らかである。そして、その関数は明らかに二つの物体に、水、蒸気であるが、関した組成、体積、温度、圧力等々で表されることになり、今の場合、これらの量の一部は同一量で記述可能でもあるが、しかし、仮にそのことが成立しなくても、その関数表現は数学的に可能であることは明らかである。即ち、ここにおける物体の状態記述、表現は少なくとも、それを構成する個々の物体の状態を表現する関数が存在しなくてはならないことを意味している。熱力学では一般に、この物体を構成する個々の物体を、それらの平衡、かつ均一状態成立を前提に“系”と呼ぶことになっている。

3-2. 状態変数・状態方程式・理想気体

密閉容器中、平衡にある水蒸気を考える。例えば、その水蒸気が十分希薄、かつ高温であれば、例えば、その体積は $V = nRT/P$ の関係式を満足することが事実として把握で

きる。この時、この水蒸気は理想気体と言われ、その状態は、 $V = n R T / P$ という関数、あるいは状態方程式で表される。 V 、 P 、 T 、 n は気体の状態を決める物理量であり、逆にこれらの量は状態が決まっておれば、ある決まった量になっている事実から、状態変数と言われる。

水の場合はどうか？水に限らず、実はほとんど全ての物体において、以上のような状態方程式は求まることは無い。即ち、それは余りにも複雑な関数形をしているとしか言い様がないのである。しかし、そのように関数形は不明であるとしても、状態方程式は存在していると思わせることは、事実からして明らかなのである。即ち、水の温度を上げれば、それに応じた水の状態は変化する故である。熱力学は明らかにその研究対象に一つの状態方程式が存在するとする立場を取る科学なのである。しかも、この状態方程式、関数形の具体的な形が全く不明であっても、熱力学はその状態変化に関しての十分な知見を得ることが出来る科学でもあるのである。

4. 状態量：内部エネルギー

4-1. 状態変数、そして状態量としての内部エネルギー

今後は熱力学の本質が容易に理解できるよう、状態方程式既知である理想気体を、時に応じて考察系として用いることにする。そして今、一定量： n モルの理想気体をある T 、 P の状態を考える。ここで状態方程式存在から、その体積は $V = n R T / P$ であることは明らか。即ち、この系は T 、 P 2変数でその状態が決まる、いわゆる2変数系である。

この理想気体を大気圧下、即ち一定圧下で、加熱、温度上昇させるとその体積は膨張、従って空気を押しやる仕事をする。この時、気体には熱、そして体積仕事というエネルギー出入りがあることは明らか。加えられた熱が全て仕事に代ったとは必ずしも言えない、即ち、気体の状態は変わっている故、そこにも“動き”があり、エネルギー変化があることになる。

次に気体を断熱条件下で圧縮、あるいは膨張させる場合を考える。この時、熱の出入りは無い故、圧縮においては外界より仕事を加えられ、膨張においては外界に仕事をすることになる。特に後者においては理解されやすい考察、即ち、気体はエネルギー保存則に従って、自らのエネルギーを失わなくてはならない、ということが出来る。この時、気体は明らかにその状態を変えている。エネルギー保存則の要請に従えば、詰まるところ、ある状態にある気体は、その状態に応じたエネルギーを持っていることになる。更に、こうした変化は走行中の電車、あるいは飛行中の飛行機の中等々、重力場位置エネルギー、あるいは運動エネルギーには無関係であることが事実として明らかである。こうした外部エネルギーに対して、系の状態に関係付けられるエネルギーの総体を内部エネルギーという。即ち、内部エネルギーは状態方程式を構成する状態変数の関数であることが分かる。具体的に示せば、 $V = n R T / P$ の状態に対して、内部エネルギー： $E = E(T, P)$ 、あるいは $V' = n R T' / P'$ の状態では $E = E(T', P')$ が存在する。しかし、一般にこの関数形は不明である。更に、理想気体の場合、この内部エネルギーは温度のみの関数であることが分かっているが、この時点においては論理展開上、このことは考察する必要はない。

以上のように $E = E(T, P)$ の存在が認められる限りは、数学的には、 $T = T(E, P)$ 、あるいは $P = P(E, T)$ の関数も存在することを意味し、更には、2変数系ということから、 $E = E(T, V) = E(P, V)$ 等々も成立することになる。我々は状態方程式に加えて、言わばエネルギー方程式を手にしたことになり、今の場合の2変数系は T, P, V, E の状態変数の中、二つでて系の記述が可能であることになるのである。

更に、ここにはもう一つの熱力学概念が存在する。それは、 $E = E(T, P)$ 、 $P = P(E, T)$ 等々の関数表示が可能であるということは、これらの量が系の状態を決める因子、これまでの P, V, T, n と同様に状態変数であると同時に、これらは状態によって決まっている、即ち、系がどのような変化をしようとも、それはその変化の経路：変化の条件には無関係に決まっている、いわゆる状態量でもあるということである。このことは次節で言及する、熱、あるいは仕事という物理量が変化の経路に依存して決まるという、この状態量とは異なる量であるということにおいて、重要な概念なのである。

4-2. 熱力学第一法則：エネルギー保存則

さて、先に考察した熱と仕事の出入りがある場合の変化の考察に戻る。ここにおいても、断熱下で得られた知見、内部エネルギーの存在の否定はあり得ない。それは状態に関して存在するのであり、変化の有り様には無関係である故である。従って、どのような変化においても、その変化に関した状態：初めと終わりの状態の内部エネルギーは T, P, T, V 等々の2変数から成る関数であることは言える。しかし、既に述べたように、我々は一般にその関数形を知らないのである。内部エネルギー変化は、系に出入りしたその変化量（出入りした熱量+仕事量）である。換言すれば、既存の状態変数、 T, P, V では、その変化量もまた表せないことに気づくことになる。即ち、仕事は系の P, V 変化に関係付けられる： $P dV$ 故、確かに表せる可能性はあるが、熱は全く表しようが無いのである。なぜか？要は仕事の逆、即ち、それは系の状態変数に関係付けられないのである。一見、系に熱が出入りすれば、その温度は変化する故、それは温度 T に関係付けられることは十分考えられる。例えば、系の体積を一定に保って、その加熱を考えれば、確かに系の温度は上昇し、加えられた熱量は定積比熱： C_v を用いて、 $C_v dT$ で表されることは分かる。従って、 $dE = C_v dT$ は言えるが、これは2変数系故に、体積不変での内部エネルギー変化は T のみの関数であるが、しかし、 C_v もまた T を変数とした、ある関数を意味する故、従ってその関数形が不明である限り、この積分は一般に不可能である（理想気体の場合、定数であることが分かっているために可能）。更に、前節、断熱変化の場合においても、 $dE = P dV$ であるが、ここにおいても、系が2変数系であることから、 $dE = P(T, V) dV$ であり、同じくこの積分も不可能である。詰まるところ、内部エネルギー変化は、 $C_v dT$ 、 $P(T, V) dV$ などの熱量、仕事量に等しいことが理解されても、 C_v 、 $P(T, V)$ がどのような関数形であるか、あるいは後者においては仮に関数形が分かったとしても、更に、例えば、 $T = T(V)$ ： T の V に依る変化の有り様：変化の経路が既知でない限り、積分不可であり、従って、その変化量算出は不可能である。要するにこのような熱、仕事の性質は、先の状態量と異なって、変化の経路に依存して決まる物理量であるということである。

さて、一方、以上の内部エネルギーの関係、例えば、 $E = E(T, V) = E(T, P) = E(P, V)$ 等々の関係成立から、数学的には次の全微分関係が成立する。

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P dV \quad (3)$$

ここにおいて、新たな事実が確認されなくてはならない。即ち、我々がエネルギーの存在を、例えば気体に関して考える時、その大小性は決して T 、 P などのいわゆる示強変数には比例しておらず、それは V 、 n などの示量変数に比例しているという事実である。具体

的に言えば、一定量同温同圧の気体はその体積のみ異なって存在している時、明らかにその体積の大なる気体のエネルギーが大きい。即ち、エネルギーが加算性を有していることは、これは示量変数の加算性に関係しているのである。従って、数学的關係を離れて、より事実に即したエネルギー方程式は、今の場合、系が2変数であること考慮すれば、示量変数を一つでも含む、 $E = E(T, V) = E(P, V)$ がより相応しいものとなる。

そこで、以上の考察から、次式で表される關係の成立が可能であるかどうかを考えよう。

$$dE = C_v dT + P dV \quad (4)$$

一見成立しそうに思えるかも知れないが、しかし、そうではない。即ち、この關係は以上の考察から、それぞれ与えられた条件下で成立する、以下の關係式を加え合わせたものである。() 内は系の変数を表すとする。

$$dE_v = C_v(T) dT, \quad dE_{\text{adiabatic}} = P(T, V) dV \quad (5)$$

従って、(4) は成立しない。

$$\begin{aligned} dE &= (\partial E / \partial T)_v(T) dT + (\partial E / \partial V)_T(V) dV \\ &\neq C_v(T) dT + P(T, V; \text{adiabatic}) dV \end{aligned}$$

詰まるところ、系のある変化に対しての内部エネルギー変化算出は不可能である。

しかし、(1) (2) (3) は成立していることは数理として言えることである。そこで熱力学では次のような、経験的な關係式成立から、その理論を展開することになる。即ち、既に述べた内部エネルギーの加算性、そして熱という物理量が状態変数では表せない事実、換言すれば、系への仕事の出入りはその状態変数変化として現れ、従って状態変数で記述されるが、熱の出入りはそうではない事実から、熱力学第一法則：エネルギー保存則は次式で表されることになる。

$$dE = dQ + P dV \quad (6)$$

ここにおいて、更なる事実を考慮しなくてはならないことがわかる。即ち、仕事に関しても、その変化の過程の実際を考えれば、系が自らの平衡(均一)状態を保って、仕事をする、あるいはされることはあり得ないことに気付く(このことは次節、準静的過程概念の考察において、改めて取り上げる)。即ち、 $P dV$ 表示は適切ではないことになる故、一般には次式が第一法則の關係式となる。

$$dE = dQ + dW \quad (7)$$

ここで、従来の熱力学テキストには決して記載されることのない、 dQ についての、即ち実質的熱量変化の把握について、記しておかなくてはならない。即ち、熱量変化を dQ と記述することは、既に暗黙の中に、その把握、測定は、ある温度における熱量変化である、ということである。明らかに熱量変化は系が幾らかの温度変化を行うことによって、初めて把握される(相変化における潜熱は外系の温度変化から求まる)ことを思えば、その変化量はその系の初期状態温度における熱量変化であるということである。具体的に示せば、ある化学反応熱はその系のおかれた初期温度における反応熱であり、もしそれが定

圧下で測定された反応熱であれば、それは定圧定温における熱量変化である、と解釈される可能性がある。即ち、ここには、いわゆる定温変化という概念とは異なる“定温変化”の概念が存在する。それ故、以下の考察では、一般的な定温変化とは、あくまで系を等温に保った変化と定義しておく。もっとも、この定義においても、変化の初めと終わりが同温である場合、そして過程の全てにおいて同温である二つの場合があることを注意しておく。しかし、前者の場合、明らかに変化の過程が決められている故に、種々の状態量の算出に使用されるものであるということは容易に理解されるであろう。

5. 状態量：エントロピー

5-1. 準静的過程における第一法則：変化の過程表記

既に述べたように、カルノーサイクル過程はクラペイロンによって、理想気体を用いて、その為す仕事が数理的に記述された。ここにおける熱力学的価値は理想気体温度がケルビンの指摘による絶対温度に等しいこと、及びカルノーサイクルの熱効率は既に示されていたように、熱源の温度差のみに依っており、作業物質には依らないことが証明されたことである。しかし、真に注目すべきそれは、ここで初めて熱力学論理展開上、実に重要な概念、即ち、準静的過程概念の導入が為されたことである。例えば、気体のする仕事が系の状態変数 PV で以て、 $P dV$ と記述、計算できるということは、系、従って理想気体はその平衡状態を連続的に保って膨張することを意味する。しかし、事実としては、決してそのようなことは力学上認められることではない。それ故、ここに熱力学独特の概念、準静的過程概念が生じているのである。即ち、系はその状態を均一に保ち得ると見なされる範囲内の、外界との極めて微小な圧力差でもって膨張し得るとするものである。簡単には、系はその平衡状態を保って変化するということであり、その変化は状態変数で記述できるということである。明らかに、ここには既に第一法則を状態変数では記述できないとして、(7) で表したことに矛盾する論理があることになる。しかし、その一方で (6) 成立、準静的過程における第一法則表現の契機が与えられたことにもなる。

詰まるところ、この準静的概念から言えることは、要するに、カルノーサイクルは作業物質が平衡を保ってサイクルをしていることを意味するのであり、数学的には (6) 成立から、熱： dQ は状態変数： E, V 、従って、例えば $E = E(T, V)$ を考慮すれば、 T, V で表されることを意味し、内部エネルギー以外の、いわゆる状態方程式を構成する状態変数で表されることを意味することになる。このことに注目したのがカラテオドリであり、断熱変化の考察から、彼は、絶対温度導入と共に、いわゆるエントロピーを発見したのである。翻って、ここで再度カルノーサイクルを考察すれば、その熱効率考察から、クラウジウス不等式が導かれるが、その等号成立：可逆サイクルから、同じくエントロピー存在が言え、その関係式は $dS = dQ/T$ である。即ち、準静的過程、従って連続した平衡状態間変化における“熱量変化”は、 $dQ = T dS$ であり、第一法則は次式で与えられる。

$$dE = T dS - P dV \quad (8)$$

従って、ある系の状態記述は T, P, V, n, E に加えて、 S が存在することになる。(8) より、 $S = S(E, V)$ 。E 関数を構成する状態変数は既に明らか故、 $S = S(T, V) = S(T, P) = S(P, V)$ 等々が存在することになる。

さて、ここには論理的に注意しておくべき視点がある。それはこのエントロピー概念導入は (6) 成立を前提にして、即ち、内部エネルギー概念が存在して初めて為され得ると

いうことであり、そして具体的にこの導入過程を捉えておけば、平衡状態にある系の状態には状態関数が成立しており、そして、その系の変化には熱、あるいは仕事のエネルギーが関与している必要、事実から、内部エネルギー概念が新たに設けられ、更に、それに付随して、エントロピー概念が導入されなくてはならないことになっている、ということである。このことは、熱力学的系の変化の過程表記には内部エネルギー、エントロピーという状態量が必要であるということの意味している。

5-2. 可逆、不可逆過程概念

準静的過程概念の発想はカルノーサイクルの仕事算出だけではなく、更にカルノーサイクルの可逆、不可逆概念をも説明するものでもある。即ち、カルノーサイクルではカロリック損失が無いサイクルは可逆とされたが、それはこの概念ではサイクル過程が状態変数で記述される過程であることが明らかである。換言すれば、系は連続する平衡状態変化をする過程、系に出入りするエネルギーは完全にそれらで記述できる過程ということになる。要するに、系の変化を状態変数で記述できる限り、それは可逆過程である。翻って、それは、その逆行過程も同じく状態変数で記述されることを意味する。即ち、出入りするエネルギー把握と共に変化の過程の完全な逆行可能をも意味している。そして、既に言及不要であるかも知れないが、これらの可逆過程に関する言明は、系の如何なる変化も、その変化の過程如何に依らず、全て状態変数で記述可能であることを意味していることでもある。

カルノーサイクルにおける不可逆性はカルノー以後様々な不可逆性因子、即ち、変化の過程における系の不均一性、摩擦等々に依って、説明されてきたが、しかし、それらは決して科学的に論じられること、換言すれば数理化されることはなかった。このことによつて、現在の熱力学論理の迷走があると言っても良いのである。

さて、その不可逆性因子であるが、その数理化は実に容易である。変化の逆行可能性は既に準静的過程で説明される、即ち、不可逆性因子は準静的過程でないことに尽きるのであり、その因子が実に様々に存在しようとも、それらの数理化とは準静的過程記述が成立しないことを意味するだけである。こうして、不可逆過程の記述は(7)であることが分かる。あらためて、このことを以下に示しておく。

$$\begin{aligned} dE &= dQ + dw && : \text{不可逆過程} \\ &= TdS - PdV && : \text{可逆過程} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、一つの確認を促しておく。即ち、可逆過程は事実として存在しない。それは事実としての変化：不可逆変化の理想化された、極限思考における存在である。しかし、そのことによって熱力学という科学はエントロピーという、変化の過程を論じるには無くてはならない物理量、状態変数存在の発見に至ったことは明確に理解しておくべきである。

更に、熱力学という科学をより理解しやすくするために、述べておくべきことがある。それは今までの論述から、既にあきらかではあるのだが、今一度、ここに指摘しておくことの好ましさを覚えるためである。

即ち、熱力学は系の実際変化を不可逆空間とでも言える事実の場で先ず捉え、かつ同時にその変化を可逆空間とも言える状態変数の作る場で捉える、という事実の二重把握を行う科学であるということである。具体的には、今後、この熱力学は常にこうした不可逆、可逆把握という二重の事実把握をしていく、ということである。

6. 状態量変化の算出

6-1. 理想気体内部エネルギー方程式・エントロピー方程式

状態量である内部エネルギー、あるいはエントロピー変化量は変化の経路に依らないことは以上のことから、明らかであるが、このことは変化の経路不明の実際変化、不可逆変化においても言えることである。即ち、変化の最初と終わりの系の状態が分かれば、これらの量は状態変数で以て算出可能であることが今までの論理展開から明らかである。

ところで、論理的には以上のことは明らかであるが、その具体的算出においては、例えば、第一法則関係式： $dE = T dS - P dV$ を用いて、その内部エネルギー変化を算出：積分することを考えれば、明らかに(9)から、 $E = E(S, V)$ の関数形が既知でなくてはならない。しかし、これは今までの論理から先ずは、 $S = S(E, V)$ が既知でなくてはならない、即ち、 S は E を介して定義されたのである。しかし、それは以下の微分関係式でしか、与えられていない。

$$dS = (dE + P dV) / T \quad (10)$$

S の関数形、従って、この積分が可能であるには少なくとも $(1/T)$ 、 (P/T) の E 、 V を変数とする関数形に加えて、 $E = E(V)$ (例え、での関係である)の関係、即ち、変化の経路の関する関係が必要である。ここで変化の経路:変化の条件を必要とすることが、先に述べた状態量の性質に矛盾すると考えることは不要である。仮に、この条件を満たして S が算出されたとしても、それはどのような変化の経路を経ても、初め、終わりの状態が同じである限り、同じ変化量を与えるということである。

さて、一般の系で、これらの関数系等は不明であることは既に述べたとおりである。そこで、ここで系を理想気体とする。この気体においてはジュールの実験から、 $E = E(T)$ 、またその定積変化に第一法則を適用することにより、 $dE = dE_v = dQ$ 、従って、 $dE/dT = dQ/dT = C_v$ より、 $dE = C_v dT$ 。更に事実から、あるいは理想気体の統計力学知識から、 C_v は定数であることが分かっている。更に、 P に関しては状態方程式の存在がある。従って、以下のエントロピー関係式が得られる。但し、気体の一定量は簡単のために1モルとする。従って、 C_v は定積モル比熱になる。

$$\begin{aligned} dS &= C_v dT/T + (RT/V) dV/T \\ &= C_v dT/T + (R/V) dV \\ \therefore S &= C_v \ln T + R \ln V + C_0 \text{ (積分定数)} \end{aligned} \quad (11)$$

こうして、理想気体に限られてはいるが、エントロピーの状態変数に依る関数形が得られることになる。内部エネルギーに関しては明らかに、

$$E = C_v T + C_0 \quad (12)$$

(11)(12)は明らかに、 S 、 E が気体の与えられた状態に関する状態変数で表される、いわゆる状態量であることを示している。従って、気体が (T_1, V_1) から (T_2, V_2) へ可逆であれ、不可逆であれ、即ち、如何なる変化の過程を経ようとも、変化すれば、例えば、 S の変化量は次式で与えられることになる。

$$\Delta S = C_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1) \quad (13)$$

状態指定を (T_1, P_1) 、 (T_2, P_2) とすれば、それぞれの状態に $PV = RT$ 成立を考慮して、次式で表される。

$$\Delta S = (C_v + R) \ln(T_2/T_1) + R \ln(P_1/P_2) \quad (13')$$

(13) で $\Delta S = 0$ を考慮すれば、理想気体カルノーサイクルの周知の断熱“可逆”線を表す関係式：ポアソンの関係： $TV^{\gamma-1} = K$ (定数)、従って、 $PV^{\gamma} = K$ (定数) が得られる。 $\Delta S = 0$ の条件が可逆過程を意味する理由は、可逆過程では $TdS = dQ$ であり、今の場合、 ΔS を状態変数で記述される過程、可逆過程で算出している故に、 $\Delta S = \int dS = \int dQ/T = 0$ 、従って過程の全てに渡って、 $dQ = 0$ 故である。

6-2. 一般系における状態量変化

前節の考察を考慮すれば、一般系については E 、 S 変化量は算出不能となることが明らかである。ここで、あらためて、これまでに得られた関係を示しておけば、(9) のみ、即ち、次式のみである。

$$\begin{aligned} dE &= dQ + dw && : \text{不可逆過程} \\ &= TdS - PdV && : \text{可逆過程} \end{aligned} \quad (9)$$

更に注意しておかなくてはならないことは、(9) 成立は dE 、 dS 等々の記述によって、言外に系の変化の初め、終わりは既知であるということが前提されていることである。これだけのことを念頭に以下の考察を行うことにする。

例えば、実在気体を断熱変化： ad させるとする。この時、不可逆、可逆過程における第一法則関係式はそれぞれ、(9) より

$$\begin{aligned} dE_{ad} &= dW_{ad} \\ &= TdS - PdV \end{aligned}$$

可逆過程関係式の成立は変化の過程に依らず、系の状態変化は全て状態変数で表せるという、既に説明した可逆過程の存在から言えることである。この変化の条件下では系の内部エネルギー変化は、そのする仕事に等しい（仕事量はエネルギー保存則を考慮して、正負の符号を付けることにする。そこで仕事をする（-）、される（+）は、全て“する”という表現を用いる）。そして、その量は実測に依ってしか分からない。エントロピー変化は不明である。

次に、変化の条件を定積にする。この時、 $dw = 0$ 、従って、 $dV = 0$ であることも明らか。事実（初めと終わりが分かっている）として $dw = 0$ であれば、可逆過程と言えども $dV = 0$ である。

$$\begin{aligned} dE_v &= dQ \\ &= TdS \end{aligned}$$

この場合は、内部エネルギー変化 ΔE 、及び $\int TdS = \Delta(TS)$ が求まる。しかし、エントロピー変化は不明である、即ち、 T の関数形、及び変化の経路が不明。

次に、定圧という条件を考える。この時、系は一定外圧の下に、その外圧と“均衡した”圧力を保って、変化をするのであるが、変化する限りは系の圧力と外圧とは決して等しくはない。しかし、熱力学では、ここで近似的に、それらが互いに等しいと見なす（必要とあらば、この近似はあらためて検討されなくてはならない。しかし、通常の定圧変化においては考慮不要であるとして良い。これに対して、一定外圧と均衡を保っていない場合の、特に“急激な”定圧変化の取り扱いとは断熱変化として扱わなくてはならない。この時、系のする仕事はPを外圧として、 $P \Delta V$ で与えられる）。この場合には、 $P = \text{定数}$ に注意して

$$\begin{aligned} dE &= dQ - P dV && : \text{不可逆過程} && (14) \\ &= T dS - P dV && : \text{可逆過程} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore dQ &= dE + P dV \\ &= dHp && (15) \\ &= T dS \end{aligned}$$

(15) から、P一定での熱量変化は状態量： $H = E + PV$ ：エンタルピーの定圧変化量に等しいことが分かる。このことは定積での熱量変化が内部エネルギーの定積変化量に等しいことに対応している。言うまでもなく、ここでもエントロピー変化は不明である。

さて、次のような場合はどうか？即ち、断熱、定圧条件での変化である。ここでの定圧条件も先の場合と同様、外圧と“均衡を保っている”と見なせる定圧変化である。

$$\begin{aligned} dE &= -P dV && : \text{不可逆過程} \\ &= T dS - P dV && : \text{可逆過程} && (9) \end{aligned}$$

明らかに、 $T dS = 0$ 、従って $dS = 0$ である。しかし、この変化は2変数系の場合、存在しない。何故ならば、系が2変数である限り、系の変化は少なくともその中の1変数が変化可能でない限り、不可能故である。即ち、P一定、かつS一定ということは、SがE同様系の状態量であることからして、例えば、 $S = S(T, P)$ の関数が存在するのであるから、その全微分は次式で与えられ、従って $dT = 0$ 、即ち、 T, P 一定ということになり、この変化は許されないのである。

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial P)_T dP \\ &= 0 \end{aligned}$$

この他、幾つかの変化の条件下での、以上のような考察が可能であるが、すでに見ての通り、ここには科学的興味、価値をもたらすような結論は得られないのである。また、これまでに敢えて、自由エネルギー概念等の導入も行わなかったが、それとても仮にそれを行ったところで、その科学的価値はほとんど無い。要は内部エネルギー、エントロピー等の状態量、そしてエネルギー保存則発見のみでは熱力学という科学は余りその価値を發揮することは出来ない。熱力学の価値、これを強調するものこそ、熱力学第二法則である。

7. 熱力学第二法則

7-1. 最大最小仕事の原理

熱力学史においては、既に紹介したように熱機関熱効率の考察に端を発して、最終的に

はクラウジウスの不等式成立を以て、熱力学第二法則の完全記述に到達したことになる。しかし、本熱力学はこれを良しとしない立場を取る。

さて、準静的過程はすでに述べたように、その変化の過程は系に関する状態変数で表せるものであると同時に、それは連続した平衡状態の状態変化の記述でもあり、事実としての変化の記述ではない。従って、事実としての変化、系のある平衡状態からの変化は、既に述べたように第一法則式を以て記述されるが、例えば、その系の平衡圧とわずかに異なった外圧の作用によって生じるという事実から、それは記述されなくてはならない。このことを示すものが、この最大最小仕事の原理ということである。即ち、この原理は、既に述べた可逆空間と事実：不可逆空間とを関係付ける原理である。

$$\begin{aligned} P d V \geq - d w & \quad : \text{最大仕事} & (16) \\ - P d V \leq d w' & \quad : \text{最小仕事} & (16') \end{aligned}$$

(16)の逆符号関係から、(16')を導くには注意が必要である。即ち、不可逆過程の逆行における仕事は先行するその過程の仕事には等しくないのである。言うまでもなく、準静的過程：可逆過程では、それは等しい。このことを踏まえておけば、最大最小仕事の原理は一般化して、単に次式で与えられる。

$$X d x \leq d w \quad (17)$$

ここで変化の過程を記述する第一法則式における $d Q$ 、 $T d S$ に関しては、以上のような考察は明らかに不可能である。即ち、熱は可逆過程には存在しない。従って、事実過程と可逆過程を関係付ける第二法則の関係式は、最大最小仕事の原理を介した上で、次式で与えられることになる。即ち、(9)より

$$T d S \geq d Q \quad (18)$$

従って、今、断熱下、あるいは孤立系： $d Q = 0$ である変化が生じたとすれば、それは明らかに $d S \geq 0$ であり、その変化が事実変化、不可逆変化であれば、エントロピーは増大してはならない、またそれは可逆的であれば、その変化は無い、ゼロであることを意味している。

7-2. 一般的な変化における第二法則：エントロピー生成

先ず(9)に戻る。変化の過程はこれより考察しなくてはならないことは既に述べてきたとおりである。系は従って、未だ2変数系である。

$$\begin{aligned} d E = d Q + d w & \quad : \text{不可逆過程} \\ = T d S - P d V & \quad : \text{可逆過程} & (9) \end{aligned}$$

明らかに、以下の関係式が成立する。

$$d S = d Q/T + (d w + P d V) / T \quad (19)$$

第二項は最大最小仕事の原理から常に正值であり、2変数系全ての事実変化：不可逆変化

は常にエントロピー生成を伴っていることが言える。但し、間違えてはならないが、系の結果としてのエントロピー変化は第一項の熱の出入りの如何にも関わっているのであり、その正負は言えない。また、可逆過程では明らかに系に出入りする“熱”によって、エントロピー変化は決まることも示している。詰まるところ、エントロピー変化は系に入る熱量が大きいほど大きい、しかし、それに加えて更にエントロピー生成量が増えるということになる。

7-3. エントロピー変化の物理的意味

内部エネルギーが曲がりなりにも、そのエネルギーという名称からして、その系の仕事能力、いわゆるエネルギーとして理解されるとすれば、エントロピーとはどのような物理的意味をもつものになるのか？

前節の記述で、その意味は幾らか理解されることではあるが、もっと端的な理解が可能である。それには例えば、気体の断熱真空膨張：孤立系変化を考えれば良い。即ち、この変化においては、系は外界から一切のエネルギー接触を断っている。換言すれば、この系は如何にしてその変化を可能にしているのかが分かるのである。例によって、この変化の過程を第一法則に従って記述すれば

$$\begin{aligned} dE &= 0 && : \text{不可逆式} \\ &= T dS - P dV && : \text{可逆式} \\ \therefore dS &= (P/T) dV > 0 && : \text{第二法則} \end{aligned}$$

P/T が正の値である事実から、明らかに系は膨張しなくてはならない。そして、それは体積仕事能力：エネルギーの減少を意味している。即ち、エントロピー増加は系の仕事能力の減少を意味し（論理を厳密に展開すれば、ここには決して満足のいく説明が為されているわけではないが、熱力学の当面の理解においては、この理解で十分と考える）、同時に内部エネルギーというエネルギーは系の仕事能力には直接的関与を持たないエネルギーであることが分かる。即ち、この変化は内部エネルギー不変の下に生じている。歴史的には、第一法則関係式に立ち返ってこのことを考慮し、 $T dS$ 、 $P dV$ をそれぞれ束縛エネルギー、自由エネルギーと称した時期もあるが、現在は後者の用語のみが残っている状況である。因みに、この断熱真空膨張におけるエントロピー変化量は理想気体の場合、 $PV = RT$ から算出可能である。そして、その計算結果は、この変化が理想気体では、事実として温度変化は無い故に、(13)で第一項をゼロとおいたそれに等しい。

8. 変化の方向

8-1. 自発変化

気体の断熱真空膨張は紛れもない、即ち、経験用語としての自発：系に何らの作用も加えない、の意味も通じる、自発変化である。しかし、熱力学における自発の意味は、実はこの経験的用語としての自発の意味とは異なるものなのである。多くのテキストでは不可逆変化と、この自発変化の区別さえ定義し得ていないのであるが、本熱力学においては、その定義は容易である。即ち、事実変化の過程に関与しないエネルギー変化、状態変化が生じる変化が自発変化の定義である。例えば、断熱真空膨張では事実としての変化には一切、エネルギーは関与していないが、変化は確実に生じ、 $T dS$ 、 $P dV$ のエネルギー変

化、状態変化が生じており、また系の体積は最大最小仕事の原理から増加しなくてはならない、あるいはエントロピーは孤立系故に増加しなくてはならない等々の変化への条件が付随しているのである。

ここで、以上のことを理解するために、体積仕事のできない変化、定積変化を考えてみる。即ち、系には熱の出入りしか許されていない。この時、明らかに可逆過程式においても、体積仕事はあり得ない故、以下の関係式が成立する。

$$dE_v = dQ_v = T v dS_v$$

明らかに、この変化には何の制限もない。例えば、Sは増加しなくてはならないというような制限である。なぜか？熱の出入りは本来系のエントロピー変化に対応している故である。従って、この変化は定義により、自発的とは言わない。

次に断熱変化を考えよう。先の真空という条件が無くなっている場合である。従って、関係式は

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

$$dS = (dW + P dV) / T > 0$$

即ち、系は圧縮されても、膨張させられても常にエントロピー増加の方向へ変化することになる。この変化においては、事実として与えられた体積仕事に対して、系はそれ以外に $T dS$ というエネルギー変化を生じている。この変化は明らかに我々にはコントロールできない。この意味において、この変化は自発変化なのである。

従来の熱力学テキストでは、例えばヘルムホルツ、ギブスの自由エネルギーなどが減少する変化が自発変化とされているが、その定義は決して明確なものではない。ここでは、その詳細な理由は次節に譲って、簡単にその例を示しておこう。但し、以下に示す従来の熱力学論理展開は全く正しくないことは承知とする。

$$dE = dQ + dW \quad (\text{第一法則}), \quad T dS > dQ \quad (\text{第二法則})$$

$$\therefore dW > dE - T dS = dF_T \quad (a)$$

$$dE = dQ - P dV + dW \quad (\text{定圧下、第一法則}), \quad T dS > dQ$$

$$\therefore dW > dE + P dV - T dS = dG_{TP} \quad (b)$$

(a) (b) において、それぞれ $dW = 0$ を考慮すれば、自発変化の条件、 $dF_T < 0$ 、 $dG_{TP} < 0$ が分かる。後者についてはその導出論理の正否を別にすれば正しい。しかし、前者は明らかに誤りである。即ち、 T 一定、かつ $dW = 0$ であることは体積仕事が存在しないこと故、明らかに $V = 0$ 、即ち、2変数系の変化は存在し得ないのである。それ故、テキストに依っては、 $dW = 0$ を考慮しないで、単に dF が最大仕事量であることだけを述べるものもある。後者についても、一言述べれば、“自発”の定義が正確ではない為に、例えば、 $dG_{TP} < 0$ の変化が、いわゆる経験用語としての自発の意味で、自発的に生じると理解している科学者は実に多いのである。しかし、事実はそうではない。即ち、系には明らかに熱、あるいは体積仕事を”加えた”変化の結果、 TP 一定下で、そうなるのである。決して、いわゆる”自発”ではなく、本熱力学が定義するところの自発変化なのである。何れにしても、この自発変化の詳細は3変数系考察で、より明確に示せる故、次節に事の詳細を示すことにする。

8-2. 自由エネルギー

8-2-1. 2変数系：一定量理想気体

従来の熱力学テキストにおける自由エネルギー導入は前節で示したとおりである。即ち、論理性に欠けた論理から、(a) (b) が導かれる。即ち、ここにおいて、これらの自由エネルギー導入が為されている。しかし、果たして、それは正しいのか？ 先ずは、これらの自由エネルギーを2変数理想気体に関して見てみる。

$$F = E - TS \text{ から、 } dF = dE - T dS - S dT$$

$$\text{第一法則を考慮すれば、 } dF = T dS - P dV - T dS - S dT$$

従って、 $dT = 0$ ：等温変化では

$$dF_T = -P dV$$

$$G = H - TS \text{ から、 } dG = dH - T dS - S dT$$

$H = E + PV$ 、及び第一法則を考慮すれば、

$$dG = dE + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$= T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$= V dP - S dT$$

従って、 $dT = 0$ では

$$dG_T = V dP$$

理想気体の状態方程式： $PV = RT$ から

$$P dV + V dP = R dT$$

従って、 $dT = 0$ では、

$$-V dP = P dV$$

$$\therefore dG_T = dF_T$$

また、 $dT = dP = 0$ ：等温等圧変化では

$$dG_{TP} = 0$$

$$dF_{TP} = dF_{TV} = 0 \quad (\because 2 \text{ 変数一定} : \text{変化不能})$$

さて、 F 、 G の自由エネルギー定義に何か物理学的な価値があるか？ わずかに、等温変化で dF が体積仕事を意味するだけであり、しかもそれ以上の価値はない。既に、述べたように体積仕事を加えない変化を考慮して、その変化の方向： $dF < 0$ を言わんとしても、それは2変数系故に、存在しない。このことは dG_{TP} に関しても同様に言える。即ち、2変数系でこれらのエネルギー関数を考えることは、原則無意味である。ここで原則というのは、実は3変数以上の系を2変数系と見なして取り扱う場合には、それなりの意味を持たせることが出来る故である。しかし、論理的展開上は2変数系では全く無意味であることを知っておかなくてはならないのである。

8-2-2. 3変数系

粒子数(物質質量： n モル)変化も考慮に入れて、単一成分子系を考察すれば、系は3変数である。系の内部エネルギーは既に4-2節で論じたように、それは系の示量変数の関数として捉えることが、その加算性を考慮すれば、より相応しいとした。そこで、単位粒子数当たりの内部エネルギー変化： $\mu = (\partial E / \partial n)_{sv}$ ：ケミカルポテンシャルとして、以下のように第一法則が表せる。

$$\begin{aligned} dE &= dQ + dW_v + dW_n && : \text{不可逆過程} \\ &= T dS - P dV + \mu d n && : \text{可逆過程} \end{aligned} \quad (20)$$

第二法則を適用すれば、即ち、可逆、不可逆過程を比較すれば、

$$\begin{aligned} T dS &\geq dQ = dE - dW_v - dW_n \\ dW_n &\geq dE - T dS - dW_v \end{aligned}$$

ここで、 $dT = dP = 0$ の変化を考慮すれば、 $dW_v = -P dV$ 故

$$\begin{aligned} dE &= dQ - P dV + dW_n && : \text{不可逆過程} \\ &= T dS - P dV + \mu d n && : \text{可逆過程} \end{aligned} \quad (20')$$

$$dW_n \geq dE - T dS + P dV = dG_{TP} = \mu d n \quad (21)$$

$dT = dV = 0$ の変化では、 $dW_v = -P dV = 0$ 故

$$dW_n \geq dE - T dS = dF_{TV} = \mu d n \quad (22)$$

従って、自発変化： $dW_n = 0$ では、明らかに次式が成立する。

$$\begin{aligned} dT = dP = 0, \quad dG_{TP} = \mu d n &\leq 0 \\ dT = dV = 0, \quad dF_{TV} = \mu d n &\leq 0 \end{aligned} \quad (23)$$

自由エネルギーの物理的意味も既に明らかである。

さて、実はこのような単一成分の自発変化の存在は想定し難い。何故ならば、単一成分粒子の出入りを断って尚、系内に粒子数の変化はあり得ない故である。もし、あるとすれば、それは粒子の担うエネルギーに関してエネルギー保存則の破綻を来す故である。従って、実質的に存在し得る自発変化とは系内に状態、あるいは化学変化が起きる、例えば気化、液化、反応等々となる。こうした現象にこそ、以上の論理が適用可能であることになる。これについては後節に譲り、次節においても、論理の要点簡略表現のために、本節に同じ扱いをしておく。

8-3. 3変数系エントロピー生成

明らかにエントロピー生成は次式で与えられる。考察はすでに述べた単一成分に関する注意を認めた上で、簡単のためにこれを用いる。

$$dS = dQ/T + (dW_v + P dV)/T + (dW_n - \mu d n)/T \quad (24)$$

第二、第三項は最大最小仕事の原理から、何れもエントロピー生成項である。自発変化の場合には、例えば、 $dT = dP = 0$ 下、ギブス自由エネルギーについてみれば

$$\begin{aligned} dS &= dQ/T + (-\mu d n)/T \\ &= dQ/T + (-dG_{TP})/T \end{aligned} \quad (25)$$

ここで、いわゆるエントロピー流動、エントロピー生成をそれぞれ dS_e 、 dS_i とおけば、

$$\begin{aligned} dS_e &= dQ/T, \quad dS_i = (-dG_{TP})/T \quad \text{or} \quad T dS_i + dG_{TP} = 0 \\ dS &= dS_e + dS_i \end{aligned} \quad (26)$$

明らかに、自発変化における自由エネルギー減少はエントロピー生成に等しいことが分かる。

8-4. 一般化されるエントロピー生成

前節でのエントロピー生成は不可逆過程に、可逆過程で生じるエネルギー変化に対応した、それが存在していることを前提としていた。即ち、 $dw_v: P dV$ 、 $dw_n: \mu dn$ である。しかし、例えば、浸透圧現象、電池反応など多くの現象では、必ずしも、このような前提は成立していない事実がある。具体的には、例えば、電池反応では外部回路に電気エネルギーを取り出すが、しかし、電池内の反応そのものの状態変化は、単に酸化還元反応が生じただけであり、その状態変化は系の電位に依って表されはしない。このことは、熱の出入りに類似したエネルギー変化が生じているということである。端的に、これを数式で示せば、正に (24) であり、熱は可逆過程にその対応エネルギー変化をもたらしてはいない。

以上の考察は従来の熱力学における電気エネルギーと自由エネルギーの関係： $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i dn_i$ (i は反応関係成分物質を表す) 導出に関係している。そこでの導出論理は専ら、“可逆電池における電氣的仕事はすべて有効な仕事、自由エネルギーに等しい” である。しかし、もし、そうであるなら、電池反応における第一法則は TP 一定では次式でなくてはならない。

$$dE = T dS - P dV + E dq \quad (28)$$

従って、 $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i dn_i$ である為には、同時に次式の第一法則関係式成立が必要である。

$$dE = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (29)$$

明らかに、(29) は系の状態変化を表しているが、(28) はそうではない。ここにおいて、(28) (29) の同時成立のためには、この節のテーマ、エントロピー生成の一般化が必要であることになる。以下、これを示す。

$$\begin{aligned} dE &= dQ - P dV + E dq && : \text{不可逆過程} \\ dE &= T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i && : \text{可逆過程} \\ \therefore dS &= dQ/T + (E dq - \sum \mu_i dn_i) / T \end{aligned}$$

平衡においては、エントロピー生成ゼロを考慮して、エントロピー生成の一般化、即ち、不可逆、可逆で互いに対応していないエネルギー変化におけるエントロピー生成存在を定義、従って、第二項ゼロ、 $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i dn_i$ 成立である。

8-5. ケミカルポテンシアル

ケミカルポテンシアルはその定義より、TPなどと同様、明らかな状態量である。理想気体はすでに述べたように、E、S関数形、状態方程式が既知である故、このケミカルポテンシアルも定義可能であるはずである。先ず、3変数系第一法則：(20)から

$$dG_{TP} = \mu_{TP} dn \quad (30)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{TP} = \mu_{TP} \quad (31)$$

ここで、(11)(12)をnモルに注意して、即ち、例えば、 $E = nCvT$ 等として用いれば、 $G = E + PV - TS$ から、 $dT = dP = 0$ 下で

$$dG_{TP} = (CvT + RT - T(Cv \ln T + R \ln V)) dn \quad (32)$$

$$= (E_0 + PV_0 - TS_0) dn \quad (\because RT = PV)$$

$$= G_0 dn$$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{TP} = \mu_{TP} = G_0 \quad (32')$$

(32')はケミカルポテンシアルが等温等圧下での1モル当たりの G_0 に等しいことを示す。一方、(32)はTP一定を考慮すれば、次のように変形できる。1モル故に、 $PV = RT$ であることに注意して

$$\begin{aligned} (dG_{TP}/dn) &= \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{TP} = \mu_{TP} \\ &= (RT + CvT(1 - \ln T)) - RT \ln V \\ &= \mu_0(T) - RT \ln V \end{aligned} \quad (33')$$

$$\begin{aligned} &= C_0(T) - RT \ln(RT/P) \\ &= C_0 - RT \ln(RT) + RT \ln P \\ &= \mu_0(T) + RT \ln P \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} &= C_0 - RT \ln(R/P) - RT \ln T \\ &= \mu_0(TP) - RT \ln T \end{aligned} \quad (33'')$$

ここで、(33'')の関係は μ_0 のTP変数分離が出来ていない為に、その定数化が不可であり、考察価値がない。(33')は否定されるものではないが、通常用いられていない。(33)における定数： $\mu_0(T)$ は $P = 1 \text{ atm}$.時の、ある温度におけるケミカルポテンシアルであり、Tの関数であることを意味することになる。従って、(33)は、ある温度における系のケミカルポテンシアルの圧力依存性を示す。

更に、この関係はドルトン分圧則を考慮すれば、理想混合気体の各成分気体のケミカルポテンシアルは各成分気体の分圧を P_i として、 $P_i V = n_i R T$ の関係から、以下の関係式が成立することも意味する。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{TP} &= \mu_{iTP} \\ &= \mu_{i0} + RT \ln P_i \end{aligned} \quad (34)$$

この関係はモル分率： χ_i を考慮すれば、次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{TP} = \mu_{iTP}$$

$$= \mu_{i00} + R T \ln \chi_i \quad (35)$$

この結果は、溶液状態、溶液成分にも、“理想状態”を仮定して、適用可能となり、用いられることになる。

9. 物理（状態）平衡、化学平衡成立条件

9-1. 多変数系不可逆過程の2変数記述：気液平衡

今、透熱柔軟壁密閉真空容器内にある液体、例えば水、を入れ、その定温定圧状態変化を考える。

$$dE = dQ - P dV \quad : \text{不可逆過程} \quad (36)$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu_i d n_i \quad : \text{可逆過程}$$

$$\therefore \sum \mu_i d n_i = \mu_g d n_g + \mu_l d n_l \quad g: \text{gas}, l: \text{liquid}$$

$$dH_p = dQ = dE + P dV \\ = T dS + \sum \mu_i d n_i \quad (37)$$

$$dS = dH_p/T + \sum (\mu_i/T) d n_i \quad (38)$$

$$= dH_p/T - (\mu_g - \mu_l) d n_g \quad (\because d n_g + d n_l = 0) \quad (39)$$

$$\therefore (\mu_l - \mu_g) d n_g \geq 0 \quad (40)$$

$$\mu_l > \mu_g, \quad d n_g > 0$$

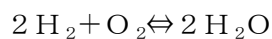
$$\mu_l < \mu_g, \quad d n_g < 0$$

$$\mu_l = \mu_g, \quad d n_g = 0 \quad (41)$$

(36)の関係は実質3変数以上の系をE、V 2変数で記述している。(37)はそのエンタルピー変化には粒子数変化に関わるエネルギー変化を含まれることを示す。これは次節の反応熱：dH_pにおいても言えることである。(38)はエントロピー生成が粒子数変化にも依っていることを示す。(40)は最大最小仕事の原理から成立する。(41)はこの系の可能な変化の条件を示す。特に $\mu_l = \mu_g, d n_g = 0$ は物理（状態）平衡の条件を示している。

9-2. 反応進行度

水素、酸素、水の系の定温定圧変化を考える。



$$dE = dQ - P dV \quad (P; \text{一定})$$

$$= T dS - P dV + \sum \mu_i d n_i$$

$$dH_p = T dS + \sum \mu_i d n_i$$

$$\therefore dS = dQ/T - \sum \mu_i d n_i/T$$

$$\therefore dG_{TP} = \sum \mu_i d n_i \leq 0$$

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、 $m_{H_2,0}$ $m_{O_2,0}$ と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

$$(m_{H_2,0} - m_{H_2}) / (m_{O_2,0} - m_{O_2}) = 2 M_{H_2} / 1 M_{O_2}$$

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

$$\begin{aligned} (m_{H_2,0} - m_{H_2}) / 2 M_{H_2} &= (m_{O_2,0} - m_{O_2}) / 1 M_{O_2} = \xi > 0 \\ \text{or } m_{H_2,0} - m_{H_2} &= 2 M_{H_2} \xi \\ m_{O_2,0} - m_{O_2} &= 1 M_{O_2} \xi \end{aligned}$$

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

一方生成物である水については

$$\begin{aligned} (m_{H_2,0} - m_{H_2}) + (m_{O_2,0} - m_{O_2}) &= m_{H_2O} \\ (m_{H_2} / (m_{O_2,0} - m_{O_2})) &= 2 M_{H_2O} / 1 M_{O_2} \\ (m_{H_2,0} - m_{H_2}) / M_{H_2} &= m_{H_2O} / M_{H_2O} \\ (m_{O_2,0} - m_{O_2}) / 1 M_{O_2} &= m_{H_2O} / 2 M_{H_2O} \\ \therefore m_{H_2O} / 2 M_{H_2O} &= (m_{H_2,0} - m_{H_2}) / 2 M_{H_2} \\ &= (m_{O_2,0} - m_{O_2}) / 1 M_{O_2} \\ &= \xi \end{aligned}$$

従って、生成物についても

$$d m_j = \nu_j M_j d \xi$$

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

$$\begin{aligned} d m_i (= -\nu_i M_i d \xi) + d m_j (= \nu_j M_j d \xi) &= 0 \\ \therefore \sum \nu_i M_i &= 0 \quad (i \text{ は上記 } i, j \text{ を表すとす}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{また } d m_i &= \nu_i M_i d \xi \\ \therefore d n_i &= \nu_i d \xi \\ \therefore d n_{H_2} / (-2) &= d n_{O_2} / (-1) = d n_{H_2O} / 2 = d \xi \\ \therefore d G_{TP} = \sum \mu_i d n_i &= \mu_{H_2} d n_{H_2} + \mu_{O_2} d n_{O_2} + \mu_{H_2O} d n_{H_2O} \\ &= (-2 \mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2 \mu_{H_2O}) d \xi \leq 0 \end{aligned}$$

$$\therefore d \xi > 0, \quad 2 \mu_{H_2} + \mu_{O_2} \geq 2 \mu_{H_2O} \quad (4.3)$$

また、変化は $d G_{TP} = \sum \mu_i d n_i = (-2 \mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2 \mu_{H_2O}) d \xi < 0$ に従って生じる

故に、ある反応進行度： ξ 値で $dG_{TP}=0$ をとったとすれば、系は平衡に至る。すなわち平衡条件は

$$2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O} \quad (44)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \mu_{H_2O(l)} > \mu_{H_2O(g)} & \quad d\xi > 0 \\ \mu_{H_2O(l)} < \mu_{H_2O(g)} & \quad d\xi < 0 \end{aligned}$$

ここで、反応進行度は液体から気体への変化について定義されている故、 $d\xi < 0$ の変化は、実は生じないことを意味し、従って、以上の考察は $\mu_{H_2O(l)} > \mu_{H_2O(g)}$ の場合に、気化が進行するというを示す。

この反応進行度概念に対する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。

9-3. 化学平衡：質量作用則

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。例は前節の系とする。平衡条件は(40)で与えられている。ここで全ての化学種を理想気体とすれば、(34)： $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln P_i$ から

$$2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O} \quad ((44)) \text{ より}$$

$$\begin{aligned} 2(RT \ln P_{H_2} + \mu_{H_2,0}) + RT \ln P_{O_2} + \mu_{O_2,0} &= 2(RT \ln P_{H_2O} + \mu_{H_2O,0}) \\ 2 \ln P_{H_2} + \ln P_{O_2} - 2 \ln P_{H_2O} &= (2\mu_{H_2O,0} - 2\mu_{H_2,0} - \mu_{O_2,0}) / RT \\ &= \ln e^{(2\mu_{H_2O,0} - 2\mu_{H_2,0} - \mu_{O_2,0}) / RT} \end{aligned}$$

$$\ln P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2} / P_{H_2O}^2 = \ln K(T)$$

但し、 $K(P_i=1\text{atm}, T) = e^{(2\mu_{H_2O,0} - 2\mu_{H_2,0} - \mu_{O_2,0}) / RT}$: 定数

$$\therefore \text{圧平衡定数} : K_p = P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2} / P_{H_2O}^2$$

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

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 $dG_{\text{TP}} = \sum \mu dn = (-2\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{O}_2} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}) d\xi \leq 0$ であるから、

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

第二項はいわゆる標準自由エネルギー差： dG_{TP}° であるから

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

平衡成立時は $dG_{\text{TP}}/d\xi = 0$ 故

$$RT \ln P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = dG_{\text{TP}}^\circ$$

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、

$$\begin{aligned} RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} &= -RT \ln K(T) \\ &= -dG_{\text{TP}}^\circ \end{aligned} \quad (45)$$

通常の平衡定数表示は $K'(T) = 1/K(T)$ 故

$$\begin{aligned} \therefore dG_{\text{TP}}^\circ &= -RT \ln K'(T) \\ &= (-2\mu_{\text{H}_2, 0} - \mu_{\text{O}_2, 0} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}, 0}) \end{aligned}$$

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。この平衡定数の存在によって、酸塩基中和反応を初めとして、多くの反応の反応方向（いわゆる反応理由ではないが、これを反応理由と考えても良い）が説明されることになる。

10. 熱力学“原理”の証明

これまで熱力学原理と言われてきた“原理”を以下に証明する。即ち、これらは既に原理ではない。

10-1. クラウジウスの原理

互いに熱的相互作用のみの二つの系を考える。この時、全系は断熱、あるいは孤立系で

あり、また各系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned}dE &= dQ = TdS \\ dS_1 &= dQ_1/T_1, \quad dS_2 = dQ_2/T_2\end{aligned}$$

エネルギー保存則 $dQ_1 + dQ_2 = 0$ 故に

$$\begin{aligned}\therefore dS &= dS_1 + dS_2 = dQ_1(T_2 - T_1)/T_1 T_2 > 0 \\ (\because dQ &= 0 \text{ in } TdS > dQ)\end{aligned}$$

ここで、 $T_1 > T_2$ ならば、明らかに $dQ_1 < 0$ であり、熱は高温物体から低温物体に流れなくてはならない。そして、サイクルにおいては作業物質；系は存在しないに等しい故、クラウジウスの原理が導出された。

10-2. ケルビンの原理

(19) の周回積分を考える。

$$\begin{aligned}\oint dS &= \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0 \\ (\because \text{the system is cycling}) \\ \therefore \oint dQ/T &= - \oint (dw + PdV)/T < 0 \quad (\because \text{最大最小仕事の原理})\end{aligned}$$

すなわち、クラウジウス不等式が導出された。現熱力学はこれより(4)を導出するが⁷⁾、しかし、我々の熱力学論理がこの不等式を必要としないことは既に明らかである。換言すれば、この不等式は論理展開の帰結であり、そこからは何の新規な結論も得られないのである。

(9) 可逆式を $dT=0$ の下に周回積分する。

$$\begin{aligned}\oint dE &= T \oint dS - \oint PdV = 0 \quad \text{and} \quad \oint dS = 0 \\ \therefore \oint PdV &= 0 \quad \text{for a reversible cycle}\end{aligned}$$

従って、等温可逆サイクルの為す仕事はゼロである。次に(19)を $dT=0$ で周回積分すると、この等温可逆サイクル仕事を考慮して

$$\begin{aligned}1/T \oint dQ &= -1/T \oint (dw + PdV) < 0 \\ \therefore \oint dQ &= - \oint dw < 0\end{aligned}$$

すなわち、等温不可逆サイクルでは仕事は取り出せず、ケルビンの原理が導出された。

10-3. プランクの原理

(19) の関係を $dQ=0$, and $dV=0$ の下で考える。

$$dS = dw/T = dE/T > 0 \quad (\because \text{断熱変化})$$

但し、ここにおける dw は $dV=0$ 故に体積仕事ではあり得ない。それは第一法則で一般化さ

れた仕事である。ここで、系を $E=E(T, V)$ で表すとすれば

$$\begin{aligned}dE &= (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV \\ &= (\partial E / \partial T)_V dT > 0 \quad (\because dE/T > 0, T > 0) \\ &= C_V dT \\ \therefore dT &> 0 \\ (\because C_V > 0 : \text{recognition of heat } : dQ = mC_V dT)\end{aligned}$$

すなわち、断熱、定積変化では系は外界に対して、仕事をすることは出来ず、また系の内部エネルギーは温度に関して増加関数となり、プランクの原理が導出された。

1.1. 終わりに

以上で本熱力学論の最短説明は終わりである。熱力学を適用しなくては説明できない現象は実に多く、それらについて逐一述べるわけにはいかない。それらについては“熱力学はなぜ難しい？” <http://www.dg.takuma-ct.ac.jp/~kasai/> を参照されたい。