

§ 5 热力学の基本法則

統計力学の原理を議論する前に、熱力学の基本法則について簡単に要約する。熱力学の重要性は、実験データの活用方法を教えてくれることにある。この重要性は、今も昔も将来も同じである。しかし、ここでは、実験データの活用方法に直結する記述ではなく、その活用法自体を支える「熱力学の基礎」を要約することにする。「熱力学」は二重の性格を持っている。物質の状態変化を記述するに必要な実証的かつ論理的枠組みを提供する基礎科学としての性格と、様々な個別現象に関する実験データに対処するための実用の学としての性格、の二つである。前者が後者の内容を支えていると同時に、後者の個別現象に関する実験データの累積が前者の普遍的な言明を支えている。ここでは前者の性格につながる「熱力学の構成」について述べることとし、実験データの活用方法についての具体的な議論は、通常の「熱力学」や「化学熱力学」に関するテキスト^{13), 19)}で補足されたい。ただし、§13では「化学反応の平衡」を議論するに必要な事項を補足する。

5-1) 閉鎖系に対する熱力学の基本則

通常、熱力学の法則は第0, 第1, 第2, 第3法則から成るとされる。熱力学の第0法則は熱平衡に関するもので、温度と言う「状態量」が存在することを述べている。ある物質(A)に温度計(B)を挿入した時に両者に温度変化が無くなった状態を「AとBは熱平衡(thermal equilibrium)ある」と言い、両者の温度は等しいと言う。温度と言う「状態量」が存在することを述べている。AとBが熱平衡にあり、AとCが熱平衡にあれば、A, B, Cの三者は熱平衡にあり、

三者は同一の温度にある。我々が普通に使う絶対温度スケールは、熱力学第二法則に関連して、1854年に Thomson（後の Kelvin 候）が指摘したことに基礎を置いている。第0法則のことはこの程度にして、以下では、第1法則と第2法則について、まず、「閉鎖系」を前提にして説明し、後に、「開放系」に拡張して考える。第3法則については最後に述べる。

物質の出入りを認めない閉鎖系を考え、かつ、系のなす仕事として体積変化によるものだけに限定した無限小変化過程に対する熱力学の第一、第二法則は、

$$dU = \delta q - PdV \quad (1-1)$$

$$dS \geq \delta q / T \quad (1-2)$$

と表現される。 δq は系が吸収した熱、 $-PdV$ は系が得た仕事（体積変化が負である時、系が得た仕事は正とする）であり、 dU は系の内部エネルギー変化で、(1-1)の第一法則は、系が得た熱と仕事の和が内部エネルギー変化であると述べている。第一法則はエネルギー保存則に対応するが、本当に重要なのは「状態量である U （内部エネルギー）が存在すること」を述べている点である。

dS はエントロピー変化で、(1-2)は第二則を表す不等式であり、等号は可逆過程に対してのみ成立する。準静的無限小変化は可逆過程であるので、等号が当てはまる。その場合、エントロピー変化は系の吸収熱を温度 T で割ったものになる。「エントロピーという熱の出入りを表現する状態量が存在し、このような不等式を満足する」が、熱力学の第二法則である。熱の出入り自体が無い変化、断熱変化では、 $\delta q = 0$ であるから、(1-2)の $dS \geq 0$ は、

$$\text{断熱可逆変化に対して} \quad dS = 0 \quad (1-2-1)$$

$$\text{断熱非可逆変化に対して} \quad dS > 0 \quad (1-2-2)$$

である。 (1-2-2)がエントロピー増大の法則に当たる。断熱非可逆変化では、熱の出入りだけでは説明できないエントロピー変化（エントロピー生成）が、常に正の変化量として生じることを述べている。これは自発的に起こる変化の方向を指し示している。断熱可逆変化での $dS = 0$ は、自発的変化が可逆的変化となっていることを表す。

理想気体を作業物質にした熱機関の効率についてのカルノーの議論から、それぞれ、『熱あるいは仕事の供給無しに働き続ける熱機関（第一種の永久機関）は存在しない』、また、『カルノーの可逆熱機関の効率（ η ）を上回る熱機関（第二種の永久機関）は存在しない』との否定的命題として、我々は熱力学の第一、第二法則を承認する。カルノーの可逆熱機関の効率（ η ）は、作業物質が何であるかに依らず、熱機関の高温熱源の温度（ T_H ）と低温の吸熱源の温度（ T_L ）のみにより決まる。 $\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H}$ である。カルノーの定理（上記の否定的命題）から熱力学第二法則を導くことができる。

5-2) 閉鎖系準静的無限小過程に対する熱力学の基本式

熱力学の第一、第二法則を結合する、即ち、(1-1)と(1-2)から δq を消去すると、

$$dU \leq TdS - PdV \quad \text{あるいは} \quad TdS \geq dU + PdV$$

である。準静的無限小過程に限定すれば、これは可逆過程であるから、(1-2)の第二法則に由来する不等号のことは忘れて、等号部分だけを問題に出来る。即ち、閉鎖系の準静的無限小過程では、

$$dU = TdS - PdV \quad (2-1)$$

である。この単純な式が、閉鎖系とは言え、実に多様な物質系の可逆変化の本質を表現している。この式は、**閉鎖系可逆変化に対する熱力学の基本式**と呼ばれる。なぜ基本式と呼ばれるのかについて以下で考えよう。

(2-1)の左辺は内部エネルギー U の微分（微小変化）である。右辺の各項は、示強変数である T, P とそれらの固有対である示量変数の微分, dS, dV , の積になっている。**示強変数** は物質量に依存しない状態量で、**示量変数** は物質量に比例する状態量である。 U は物質量(n : モル数)を指定しないと決まらないから、当然、示量状態量である。 U, S, V が物質量に依存する状態量であることは自明である。しかし、我々の今の議論の対象は物質の出入りを認めない**閉鎖系**であるから、これらが示量状態量であることは、議論の裏に押し込んでおけば良い。 U, S, V が物質量に依存することは、**物質の出入りを認める開放系**の議論で取り上げる。

このような立場から、(2-1) $dU = TdS - PdV$ を再び眺めると、熱力学の第一、第二法則は我々につぎのことを告げている：“状態量である内部エネルギー U の微分（微小変化）は、どんな場合も、他の状態量の微分式, $TdS - PdV$ ，に等しい”。別の言い方をすれば、次のようになる。内部エネルギー U は、上に述べた物質量をはじめ様々な状態変数で記述されるであろうから、 U は多数の状態変数($P, T, S, V, n, etc.$)の関数である。 U が状態量であるとは、これら変数の値が決まれば、 U の値も決まることを言う。これらの多変数を x_i と記すと、 $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ である。従って、その U の微小変化は、一般に、次の全微分で与えられるはずである：

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (2-2)$$

(2-2)は、多変数関数の微分の一般的な関係である。ところが、熱力学の第一、第二法則は、状態量 U の全微分は、もっと具体的で単純であり、 $TdS - PdV$ に等しいと言う。だから、

$$dU = TdS - PdV \quad (2-1)$$

と(2-2)を比べれば、閉鎖系では U の多変数は S と V だけであると熱力学法則は言明している。

$$U = U(S, V) \quad (2-3)$$

である。この両辺を S, V で偏微分して、(2-2)と(2-1)を比べれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (2-3)$$

である。(2-1),(2-2)からすると、 U の全微分が $TdS - PdV$ なる特定の微分式に等しい時、そのような微分式は完全微分（式）であると言ふ。これは数学的表現であるが、熱力学の法則は、 $TdS - PdV$ が U の完全微分式であると述べているのである。

完全微分式の循環過程（別の状態に経て元の状態に戻る変化過程）での積分は 0 である。

$$\oint dU = \oint (TdS - PdV) = 0 \quad (2-4)$$

一般に、状態 $A = (S_A, V_A)$ から状態 $B = (S_B, V_B)$ までの積分は、

$$\int_A^B (TdS - PdV) = \int_A^B dU = U(B) - U(A) \quad (2-5)$$

である。この微分式は dU に等しいから、変数 S, V に関する変化経路の積分を実際にどうやるかについて思い悩むことはない。初めと終わりの状態だけを指

定すれば、 $U(B) - U(A)$ として微分式の積分値が得られる。”Uは状態量である”

との言明はこのことを述べている。循環過程では、途中の状態が何であれ、 $A = B$ であるので $U(B) - U(A) = 0$ となり、必ず(2-4)が成立する。

完全微分式であること、即ち、その微分式が何か一つの関数の全微分に等しいと言うことは、一般的には成立しないであろう。だから、微分式自体にその原因が隠されているに違いない。それは、(2-2)が2変数の場合として、

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2$$

である場合、必ず

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial U}{\partial x_2} \right) \quad (2-6)$$

となることである。この逆も成立する。 $U(S, V)$ として書けば、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \quad (2-7)$$

である。(2-3)で $\frac{\partial U}{\partial S} = T$, $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$ だから、(2-7)は以下の等式となる。

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

以上のように、熱力学第一、第二法則を結合した $dU = TdS - PdV$ が完全微分式であるということは、以下の三つの言明と等価なのである。

(1) Uは状態量、

(2) $\oint dU = \oint (TdS - PdV) = 0$,

(3) $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$

以上の $dU = TdS - PdV$ の完全微分式から熱力学関係式を導く過程は、次のようなスキームにまとめることが出来る。

第 1,2 法則の結合

↓

熱力学の基本式

↓

熱力学量と その独立変数	<u>完全微分式</u>	1 階の偏微分係数に 関する 2 つの等式	2 階の偏微分係数に 関する一つの等式
	↓		

$$U = U(S, V) \leftarrow \frac{dU = TdS - PdV}{\downarrow} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

5-3) 独立変数の組 み合わせを変更する Legendre 変換

$dU = TdS - PdV$ の右辺には, T, P も顔を出している, しかし, これらの変数は, $U = U(S, V)$ の独立変数ではないと熱力学の法則は述べている. エントロピー S のようなものを変数に考えるのは良いとしても, 現実の実験と直結する変数としては扱い難い変数である. そこで, 独立変数としての V はそのままにして, S の代わりに T を独立変数にすることを考える. T は実験的に直ちに決定できるからである.

$$d(TS) = SdT + TdS \quad (3-1)$$

であるから, この両辺から, $dU = TdS - PdV$ を差し引けば, 右辺側で TdS は消えてくれて, SdT が残ってくれる.

$$d(TS) - dU = (SdT + TdS) - (TdS - PdV)$$

$$d(TS - U) = SdT + PdV \quad (3-2)$$

両辺の符号を変えて,

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (3-3)$$

となる。この左辺側で、

$$F \equiv U - TS \quad (3-4)$$

と新たな熱力学関数 F (Helmholtz の自由エネルギー) を定義すれば、

$$dF = -SdT - PdV \quad (3-5)$$

なる T と V の完全微分式 が得られる。新しい熱力学関数 $F \equiv F(T, V)$ の独立変数は T と V である。

このような独立変数の変更とそれに伴って出来る新しい関数は、

$$\text{新関数} = (\text{旧変数}) \times (\text{新変数}) - \text{旧関数} \quad (3-6)$$

あるいはこれに負符号を付けたものであり、新たな完全微分式は (3-6) の微分式から得られる。このような独立変数の変更は **Legendre(ルジヤンドル) 変換** と呼ばれる。

解析力学のラグランジアンは、一般化座標 q_i とその時間微分 \dot{q}_i で表現される。このようなラグランジアンからハミルトニアンへの変換、 $L(q_i, \dot{q}_i) \rightarrow H(q_i, p_i)$ 、が解析力学では問題にされる。そこでは旧変数 q_i はそのままにしておき、もう一つの旧変数 \dot{q}_i の代わりに運動量 p_i を新変数とする形でハミルトニアン $H(q_i, p_i)$ を得る。即ち、(3-6) は、解析力学で $L(q_i, \dot{q}_i)$ を用いて $H(q_i, p_i)$ を定義するやり方と同じで、解析力学の関数変換に使われる Legendre (ルジヤンドル) 変換のことである。

基本式 $dU = TdS - PdV$ の完全微分式に対して 3 回の **Legendre 変換** を繰り返し、異なる変数の組み合わせの完全微分式が得られ、異なる変数の組を独立変数とする以下の熱力学関数が得られる：

$$dU = TdS - PdV, \quad U \equiv U(S,V), \text{ 内部エネルギー} \quad (3-7-1)$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad F \equiv F(T,V), \text{ Helmholtz の自由エネルギー} \quad (3-7-2)$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad G \equiv G(T,P), \text{ Gibbs の自由エネルギー} \quad (3-7-3)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad H \equiv H(S,P), \text{ Enthalpy (エンタルピー)} \quad (3-7-4)$$

大抵の議論では、これらの熱力学関数を考えれば良い。

基本式 (完全微分式, $dU = TdS - PdV$)

$$U \equiv U(S,V)$$



Legendre 変換

(旧変数 $S \rightarrow$ 新変数 T) → 完全微分式 ($dF = -SdT - PdV$)

$$\text{新熱力学関数 } F \equiv F(T,V)$$



Legendre 変換

(旧変数 $V \rightarrow$ 新変数 P) → 完全微分式

$$(dG = -SdT + VdP)$$

$$\text{新熱力学関数 } G \equiv G(T,P)$$



Legendre 変換

完全微分式 ← (旧変数 $T \rightarrow$ 新変数 P)

$$(dH = TdS + VdP)$$

$$\text{新熱力学関数 } H \equiv H(S,P)$$

前節に述べたスキームに従い、

熱力学量と その独立変数	<u>完全微分式</u>	1 階の偏微分係数に 関する 2 つの等式	2 階の偏微分係数に 関する一つの等式
	↓		

$$U = U(S,V) \leftarrow \frac{dU = TdS - PdV}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

と同じことが、各完全微分式にも成り立つので、一階の偏微分係数に対する二つの等式、二階の偏微分係数に関する一つの等式が得られる。これら一階、二階偏微分係数の等式全体は、**Maxwell の関係式**と呼ばれる。

熱力学の第一、第二法則から与えられる $dU = TdS - PdV$ を用いて Legendre 変換を行うことで、異なる独立変数の組で与えられる全ての熱力学関数が導出され、また完全微分式の性質から各熱力学関数の一階、二階偏微分係数の間の等式が導出できる。その意味で、 $dU = TdS - PdV$ は基本式なのである。この基本式は熱力学第一、第二法則から直に得られるから忘れることは無いはずである。後の結果は、考え方を理解しておけばほぼ自動的に得られる。一々記憶する必要はない。

5-4) 開放系準静的無限小変化に対する熱力学の基本則

系と外界との間で熱と体積変化による仕事だけのやり取りを考え、物質の出入りは認めないのが、**5-1), 5-2), 5-3)**で論じた閉鎖系の熱力学則であった。ここでは、系と外界との間で、熱と仕事だけではなく、物質のやり取りも認める開放系を考え、そこでの熱力学の基本則を議論する。系の得る仕事としては、閉鎖系の場合と同じく体積変化によるものに加えて、物質の出入りに伴う仕事を新たに考えれば良い。**無限小変化過程**に対する熱力学の第一、第二法則は、

$$dU = \delta q + \delta W = \delta q + (-PdV + \sum_i \mu_i dn_i) \quad (4-1)$$

$$dS \geq \delta q / T \quad (4-2)$$

となる。 dU は系の内部エネルギー変化、 dS はエントロピー変化、 δq は系が吸収した熱、 δW は開放系が外界から得た全仕事であり、ここでは、 $\delta W = (-PdV + \sum_i \mu_i dn_i)$ となっている。第一項は、系の体積変化に伴う仕事で、閉鎖系の場合と同じである。開放系では、物質移動に伴う仕事を考えねばならないので、 $\sum_i \mu_i dn_i$ が加わる。これは熱力学第一法則の修正ではなく、第一法則が言うところの仕事 δW の中身を具体的に書いただけである。物質*i*のモル数の増加(dn_i)に伴って系が得る仕事の総和が $\sum_i \mu_i dn_i$ である。 μ_i は化学ポテンシャル(**chemical potential**)と呼ばれ、単位モル数(1モル)の物質*i*が系に加わる際に系になされる仕事を意味し、次の偏微分で与えられる。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right) \quad (4-3)$$

n_i をモル数で考えれば、化学ポテンシャルは単位モル数あたりの値とするから、これにモル数変化を掛けた $\mu_i dn_i$ が、内部エネルギー変化 dU に寄与する。成分*i*が色々あれば、それらについての和が内部エネルギーに寄与する。 n_i をモル数ではなく、粒子数それ自体で考えれば、化学ポテンシャルは粒子1個当たりの値で考える。

熱力学の第一、第二法則(4-1), (4-2)から δq を消去することで、両者を結合する

と、

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-4)$$

となる。準静的無限小過程に限定すれば、第二法則の等号部分だけを問題に出来るから、開放系の準静的無限小過程では、

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-5)$$

の微分式が、熱力学の基本則である。(4-5)で、 $dn_i = 0$ （物質の出入り無し）とすれば、前節の閉鎖系準静的無限小過程の基本式に一致する。開放系の基本式(4-5)は、閉鎖系基本式を特殊ケースとして内包している。

基本式(4-5)は、 dU が変数($S, V, n_1, n_2, \dots, n_N$)の微分式に等しいこと、即ち、完全微分式であることを意味する。前節での考え方を踏襲して、

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4-6)$$

変数 $S, V, n_1, n_2, \dots, n_N$ を単に、 x_i と書いてしまえば、 $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ として、

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (4-7)$$

であることは閉鎖系の場合と同じであるから、これと(4-5)を比べれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \quad (4-8)$$

である。一階の偏微分係数に関する等式を得る。また、異なる変数対 ($i \neq j$) に対して、完全微分式の必要十分条件は、

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} \right) \quad (4-9)$$

であるから、閉鎖系の場合と同様に、二階の偏微分係数の間の等式として、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (4-10)$$

であり、閉鎖系の場合と同様である。しかし、変数はもはや S と V の二つだけではないので、二階の偏微分係数の間の等式は(4-10)以外にも存在する。

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right), \quad \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right), \quad (4-11-1)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right) \quad (i \neq j) \quad (4-11-2)$$

(4-11-1)の第一式, 第二式から,

$$\frac{\partial T}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial S}, \quad -\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \quad (4-12-1)$$

(4-11-1)から,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \quad (i \neq j) \quad (4-12-2)$$

である.

Legendre 変換による U から F, G, H の導出

開放系の準静的無限小変化に対する熱力学の基本則 (4-5)に, $S \rightarrow T$ とする Legendre 変換を行うと, Helmholtz の自由エネルギーの微分式となる.

$$F = U(S, V, n_i) - TS \equiv F(T, V, n_i) \quad (4-13)$$

両辺の微分は,

$$\begin{aligned} dF(T, V, n_i) &= dU(S, V, n_i) - d(TS) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (4-14)$$

注意として, (4-14)の化学ポテンシャルは, 元々 U にあったのが Legendre 変換後も残っているものであるから, (4-8)の第三式で定義したのものである.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \quad (4-8)$$

しかしながら, (4-14)から $F(T, V, n_i)$ であるから, 改めて, $F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ として, (4-7)に相当する

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i$$

の全微分を作り, これと(4-14)と比べて, dT, dV, dn_i の係数が恒等的等しいと置くことが出来る. そうすると, 一階の偏微分係数の等式として,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -P, \quad (4-15-1)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad (4-15-2)$$

となる。 (4-15-2)は、独立変数の組み合わせが変わっても μ_i は同じであることを意味している。これは、さらに Legendre 変換を行って、 $G \equiv G(T,P,n_i)$, $H \equiv H(S,P,n_i)$ に至っても同じであるので、結局、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad (4-16)$$

が成立する。結果として化学ポテンシャルは、どの独立変数の組でも同じであるので、通常は実験変数として扱い易い T, P の組を採用して、実用的な立場から、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (4-17)$$

と理解し、これを使うことが多い。

(4-9)に対応する

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)$$

による二階の偏微分係数の等式は、U の場合と同じく、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right), \quad (4-18-1)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right), \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right) \quad (4-18-2)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \quad (i \neq j) \quad (4-18-3)$$

である。

次は、 $F \equiv F(T,V,n_i) \rightarrow G \equiv G(T,P,n_i) \rightsquigarrow$ の Legendre 変換、そして、さらに、 $G \equiv G(T,P,n_i) \rightarrow H \equiv H(S,P,n_i) \rightsquigarrow$ Legendre 変換から、G, H が導出できる。

$$dU(S,V,n_i) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-19-1)$$

$$dF(T, V, n_i) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-19-2)$$

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-19-3)$$

$$dH(S, P, n_i) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-19-4)$$

の完全微分式が得られる。それぞれの完全微分式、一階の偏微分係数の等式、二階の偏微分係数についての等式が得られる。

基本式（完全微分式, $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ ）

$U \equiv U(S, V, n_i) \rightarrow$ 一階、二階の偏微分係数の等式



Legendre 変換（旧変数 $S \rightarrow$ 新変数 T ）



完全微分式 ($dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$)

新熱力学関数 $F \equiv F(T, V) \rightarrow$ 一階、二階の偏微分係数の等式



Legendre 変換（旧変数 $V \rightarrow$ 新変数 P ）

完全微分式 ($dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$)

新熱力学関数 $G \equiv G(T, P) \rightarrow$ 一階、二階の偏微分係数の等式



Legendre 変換（旧変数 $T \rightarrow$ 新変数 P ）



完全微分式 ($dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$)

新熱力学関数 $H \equiv H(S, P) \rightarrow$ 一階、二階の偏微分係数の等式

以上、準静的無限小変化に対する熱力学基本則の概略を述べた。熱力学の第一、第二法則により、内部エネルギーに対する完全微分式が、 $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ と与えられる。この完全微分式の性質と Legendre 変換を用いて、異なる変数組で熱力学関数が新たに定義され、新関数に対する完全微分を順次求めて行く。可能な変数対が網羅され、個々の実験データの取得を考えて、その中で最も実用的な表現式が利用される。通常は H と G が使われ

る。

以上の議論の中で重要なのは、熱力学の第一、第二法則が直接的に完全微分式を与え、Legendre 変換はその完全微分式が与えられた後に力を發揮することである。熱力学法則は無数の実験結果や観測結果の総括であり、単なる思考の産物ではない。人間はその欲望から発して永久機関を幾度となく追い求めたが、そのような永久機関は全て否定せざるを得なかった。その総括結果が、熱力学の第一、第二法則である。物質の状態変化の総括結果が、数学者が考えた抽象的記述方法“完全微分式”，“Legendre 変換”を使用して表現されている。数学者が実験や観測を熱心にやって来たとはとても思えない。にもかかわらず、数学者が考えた抽象的記述方法が、物質の状態変化を全く適切に記述してしまうことに驚かざるを得ない。微分法なしに Newton 力学はない。虚数 i なしに量子力学もない。人間の純粹思惟による数学者の言明が、結果として、実在世界の支配原理にぴったりと対応しているのは不思議であり、驚きである。この点に関して面白い読み物の一つは、マルコム、E. ラインズ著（青木 薫訳、2004）「物理と数学の不思議な関係、遠くて近い二つの科学」⁵⁸⁾ である。

5-5) エントロピーと熱力学第三法則

エントロピー変化について(1-2)で述べたように、可逆変化で系が外界から吸収した熱 $\delta q_{(rev.)}$ を絶対温度 T で割ったものが、エントロピー変化であるから、

$$dS = \delta q_{(rev.)} / T \quad (5-1)$$

である。これを絶対 0 度から T までの可逆変化の経路にそって積分すると、系のエントロピー S が得られる。

$$S = \int_0^T (\delta q_{(rev.)} / T) dT + S_0 \quad (5-2)$$

である。ただし、 S_0 は絶対 0 度での S の値を意味し、実験データから推定すべき値である。しかし、1906 年、Nernst は低温化学反応（当時としては液体ヘリウム温度の 4 K よりは高温）の実験データに基づき、「絶対 0 度付近での純物質の反応にはエントロピー S 変化が伴わない」との仮説を提出した。即ち、

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S(T) = 0$$

である。さらに、1911年、Planckは統計力学の研究から、「絶対0度において内部平衡にある純物質のエントロピー S_0 はゼロである」と述べ、Nernstの仮説を補足した。これが熱力学第三法則であり、Nernst-Planckの定理とも呼ばれる。

従って、純物質のエントロピー S は実験的に求めることができる。エントロピーの状態変数として温度と圧力を考え、 $S(T, P)$ とすると、圧力一定の下で単位の温度変化を生じる吸収熱 $\delta q_{(rev.)}$ は、定圧熱容量 $C_p [= \frac{\delta q_{(rev.)}}{dT}] = (\frac{\partial H}{\partial T})_P$ であり、(4-19-4)からも判るように、 $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P$ であることから、 $(\frac{\partial S}{\partial T})_P = C_p/T$ である。P一定でのSは、

$$S = \int_0^T (C_p / T) dT \quad (5-3)$$

となる。大気圧のもとで純物質の低温 C_p 実験値を温度の関数として知ることから、(5-3)に従い、これらの $P=1$ 気圧でのエントロピー S の値を求めることができる。ただし、(5-3)の温度範囲内で相転移があれば、その転移熱も加えて考えねばならない。絶対0度でのエントロピーを $S_0 = 0$ として、(5-3)によって決められたエントロピーの値を、特に第三法則エントロピーと呼ぶ。

後の議論との関連でエントロピー S の状態変数について考えてみる。(4-19-1)の $dU(S, V, n_i) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ から、 V, n_i が一定であれば、

$$T = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V, n_i} \quad (5-4)$$

となる。また、(4-19-1)を次のように

$$dS = (1/T) \{ dU + PdV - \sum_i \mu_i dn_i \}$$

書き換えることが出来る。これは、 $S(U, V, n_i)$ であることを意味しており、 V, n_i が一定であれば、

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_{V, n_i} = 1/T \quad (5-5)$$

である。一方、(4-19-4)の $dH(S,P,n_i) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ で、 P, n_i が一定であれば、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i} \quad (5-6)$$

となる。(4-19-4)は $dS = (1/T)\{dH - VdP - \sum_i \mu_i dn_i\}$ と書き換えることができる
ので、 P, n_i が一定であれば、 $dS = (1/T)dH$ である。 P, n_i が一定との条件に丁度
あてはまるのが、大気圧の下での純物質の熱容量の測定結果、 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ 、であ
る。(5-3)の結果となる。

純物質の熱容量は、通常は $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ の定圧熱容量として測定されるが、理論
式では定容熱容量 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ を問題にすることが多い。 C_V と C_P は、

$$\text{定圧熱膨張係数 : } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

$$\text{等温圧縮率, } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

を介して、 $C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa$ の関係にある¹³⁾。従って、

$$C_V = C_P - TV\alpha^2/\kappa \quad (5-7)$$

として、 C_V は右辺側の実験値から求めることができる。等温圧縮率の逆数($1/\kappa$)
は非圧縮率のことである。

5-6) 热力学ポテンシャル

以上では、可逆な準静的無限小過程に限定して、第二法則の等号部分だけを
問題にしてきた。これらは平衡系に対する表現である。しかし、非平衡の場合
を含めた本来の開放系の熱力学基本式は、第二法則に由来する不等式であり、

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-4)$$

である。この場合、変数である (S,V,n_i) の各々が一定であれば、右辺は 0 となる
ので、(4-4)は

$$(S, V, n_i) \text{一定} \rightarrow dU \leq 0 \quad (5-8)$$

である。粒子数一定($dn_i = 0$)で、等温で等体積($dV = 0$)なら、(4-4)は

$$dU - TdS \leq 0 \quad (5-9)$$

となる。Tは一定だから、この左辺は $d(U - TS) = dF$ となり、

$$(T, V, n_i) \text{一定} \rightarrow dF \leq 0 \quad (5-10)$$

である。同様に、粒子数一定($dn_i = 0$)で、等温($dT = 0$)、等压($dP = 0$)なら、(4-4)

は

$$dU - TdS + PdV \leq 0 \quad (5-11)$$

となる。 $G = U + PV - TS$ であるから、 $dG = dU + d(PV) - d(TS)$ で、等温($dT = 0$)で等压($dP = 0$)であることを使うと、 $dG = dU + PdV - TdS$ となり、(5-11)の左辺に等しい。だから、

$$(T, P, n_i) \text{一定} \rightarrow dG \leq 0 \quad (5-12)$$

となる。 $H = U + PV$ については $dH = dU + d(PV)$ となるから、 $dU = dH - d(PV)$ として(4-4)に代入すると、 $dH - pdV \leq TdS + \sum_i \mu_i dn_i$ となるので、

$$(V, S, n_i) \text{一定} \rightarrow dH \leq 0 \quad (5-13)$$

以上をまとめると、

$$(S, V, n_i) \text{一定} \rightarrow dU \leq 0$$

$$(T, V, n_i) \text{一定} \rightarrow dF \leq 0$$

$$(T, P, n_i) \text{一定} \rightarrow dG \leq 0$$

$$(V, S, n_i) \text{一定} \rightarrow dH \leq 0$$

いずれもの場合も、与えられた条件の下では、熱力学量の変化は0でないかぎり、常に負であり、熱力学量は最小値が実現するまで低下する。これらの熱力学量が「熱力学ポテンシャル」の性質を備えていることを意味する。実験との対応から判断した場合、温度と圧力を一定にすることは相対的に容易であるので、

$$(T, P, n_i) \text{一定} \rightarrow dG \leq 0$$

が重要である。