

## 第一法則と第二法則

熱力学の第一法則は、エネルギーの保存に関する定量的な関係を数学的に表現したものである。いま、外界より物体に流れ込んだ熱を $\Delta Q$ とし、物体が外界に対して行った仕事を $\Delta W$ とすると、物体の内エネルギーの変化 $\Delta E$ は次式のように求められる。

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad (1)$$

式(1)は、エネルギーの保存則を表しており、熱力学の第一法則という。式(1)では、物体が外界から熱を吸収すると $\Delta Q$ は正の値となり、物体が外界に対して仕事を行うと $\Delta W$ は正の値となる。

ところで、圧力 $P$ の外界と接する物体の体積 $V$ が $\Delta V$ だけ変化した際の純粋な機械的仕事 $\Delta W$ は、次式のように表される。

$$\Delta W = P\Delta V \quad (2)$$

有限の圧力では、 $P$ は正の値である。このため、式(2)の機械的仕事 $\Delta W$ の符号は、 $\Delta V$ の符号に一致する。式(2)を式(1)に代入すると、次式が得られる。

$$\Delta E = \Delta Q - P\Delta V \quad (3)$$

式(3)の右辺に現れる変数 $\Delta Q$ 、 $\Delta V$ および $P$ は、測定可能な物理量である。熱力学の第一法則は、これら三つの測定可能な物理量から内部エネルギーの変化 $\Delta E$ の値が評価できることを示している。

一方、熱力学の第二法則は、反応の不可逆性を表したものである。いま、温度 $T$ の物体に外界より $\Delta Q$ の熱が流れ込む際の物体のエントロピー $S$ の変化を $\Delta S$ とすると、反応が可逆過程であるか不可逆過程であるかに依存して、次式の関係が成立する。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{可逆過程}) \quad (4a)$$

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{不可逆過程}) \quad (4b)$$

すなわち、物体のエントロピー $S$ の変化 $\Delta S$ は、可逆過程では $\Delta Q/T$ に等しいが、不可逆過程では $\Delta Q/T$ よりも大きくなる。式(4b)は、エントロピー $S$ が非保存量であることを示している。

ところで、式(4a)および式(4b)は、次式のように変形される。

$$\Delta Q = T\Delta S \quad (\text{可逆過程}) \quad (5a)$$

$$\Delta Q < T\Delta S \quad (\text{不可逆過程}) \quad (5b)$$

また、式(5a)および式(5b)を式(3)に代入すると、以下の関係式が導出される。

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V \quad (\text{可逆過程}) \quad (6a)$$

$$\Delta E < T\Delta S - P\Delta V \quad (\text{不可逆過程}) \quad (6b)$$

式(6a)および式(6b)は、それぞれ可逆過程および不可逆過程に対する第一法則と第二法則の結合形である。物体のエントロピー $S$ と体積 $V$ が変化しない状況( $\Delta S = 0$ および $\Delta V = 0$ )では、 $T\Delta S = 0$ および $P\Delta V = 0$ となる。これらの値を式(6a)および式(6b)の右辺に代入すると、次式が得られる。

$$\Delta E = 0 \quad (\text{可逆過程}) \quad (7a)$$

$$\Delta E < 0 \text{ (不可逆過程)} \quad (7b)$$

式(7a)および式(7b)は、断熱( $\Delta S = 0$ )および定積( $\Delta V = 0$ )の状況において、物体の内部エネルギー $E$ は、可逆過程の反応では変化しないが、自発的に進行する不可逆過程の反応では減少することを示している。すなわち、物体の内部エネルギー $E$ は、最終的な安定状態すなわち平衡状態において最小値に達する。これが、エントロピー $S$ および体積 $V$ が一定の状況における熱力学的平衡条件である。

### 内部エネルギーの独立変数と多成分系への拡張

物体のエントロピー変化 $\Delta S$ および体積変化 $\Delta V$ の絶対値が非常に小さい場合には、 $\Delta$ 記号を微分演算子 $d$ に置き換えることができる。その結果、式(6a)および式(6b)は、次式のように書き換えられる。

$$dE = TdS - PdV \text{ (可逆過程)} \quad (8a)$$

$$dE < TdS - PdV \text{ (不可逆過程)} \quad (8b)$$

式(8a)および式(8b)を用いると、第一法則と第二法則の結合形に対する数学的な理解が容易になる。特に、可逆過程に対する式(8a)は、エントロピーの変化量 $dS$ に温度 $T$ を掛け合わせた項 $TdS$ から、体積の変化量 $dV$ に圧力 $P$ を掛け合わせた項 $PdV$ を差引いた値が、内部エネルギーの変化量 $dE$ に等しいことを示している。このことは、内部エネルギー $E$ がエントロピー $S$ と体積 $V$ を独立変数とする数学関数であることを意味している。この関係を明示的に示すと、次式のようになる。

$$E = E(S, V) \quad (9)$$

式(9)の数学関数 $E(S, V)$ に対する全微分は、次式のように求められる。

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (10)$$

式(8a)と式(10)の対応する項を比較すると、以下の関係が成立する。

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (11a)$$

$$P \equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (11b)$$

式(11a)および式(11b)は、それぞれ温度 $T$ および圧力 $P$ の定義式と見なすことができる。

いま、物体が $r$ 種類の異なる成分によって構成されているものとする。以下では、「 $r$ 種類の成分から成る物体」を「 $r$ 元系の物体」と呼ぶことにする。このような多成分系の物体を構成する各成分のモル数を $n_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, r$ )とすると、物体の内部エネルギー $E$ は、式(9)に倣い、次式のように表現される。

$$E = E(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (12)$$

式(12)を内部エネルギー $E$ に対する基本関係式と呼ぶ。基本関係式 $E$ の独立変数である $S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r$ は、全て加算可能な示量変数である。すなわち、内部エネルギー $E$ は示量変数を固有な

独立変数とする基本関係式であるといえる。式(12)のように表される内部エネルギー $E$ の全微分 $dE$ を求めると、次式が得られる。

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j(j \neq i)}} dn_i \quad (13)$$

ここで、次式のように定義される新しい熱力学変数 $\mu_i$ を導入する。

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j(j \neq i)}} \quad (14)$$

式(14)で定義される熱力学変数 $\mu_i$ を化学ポテンシャルという。また、式(11a)および式(11b)を多成分系に拡張すると、次式のようになる。

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (15)$$

$$P \equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad (16)$$

式(12)の基本関係式に対する偏微分で定義される式(14)～(16)を状態方程式と呼ぶ。上述のように、内部エネルギー $E$ の独立変数であるエントロピー $S$ 、体積 $V$ および成分 $i$ のモル数 $n_i$ は、示量変数である。これに対し、式(14)～(15)の状態方程式で定義される温度 $T$ 、圧力 $P$ および成分 $i$ の化学ポテンシャル $\mu_i$ は、示強変数である。式(14)～(16)の定義を式(13)の全微分に反映させると、次式が導出される。

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (17)$$

式(17)は、可逆過程における多成分系の物体に対する内部エネルギー表示による第一法則と第二法則の結合形である。

### 基本関係式とルジャンドル変換

前述のように、内部エネルギー $E$ は、示量変数であるエントロピー $S$ 、体積 $V$ および成分 $i$ のモル数 $n_i$ を固有な独立変数とする基本関係式である。しかし、大気圧下で行う通常の実験では、エントロピー $S$ や体積 $V$ などの示量変数よりも温度 $T$ や圧力 $P$ などの示強変数を制御する方がはるかに容易である。すなわち、基本関係式の独立変数の一部を示量変数から示強変数に置き換えることができれば、実験科学の分野における熱力学の有用性が飛躍的に高まるものと期待される。このような独立変数の置換を可能にする数学的な技法がルジャンドル変換である。 $S$ および $V$ をそれぞれ $T$ および $P$ に置き換える次式のルジャンドル変換で得られる新しい関数を $G$ とする。

$$G(T, P, n_1, \dots, n_r) \equiv E(S, V, n_1, \dots, n_r) - \left\{ \frac{\partial E(S, V, n_1, \dots, n_r)}{\partial S} \right\}_{V, n_i} S - \left\{ \frac{\partial E(S, V, n_1, \dots, n_r)}{\partial V} \right\}_{S, n_i} V \\ = E - TS - (-P)V = E - TS + PV \quad (18)$$

式(18)では、 $T$ および $P$ に対する式(15)および式(16)の定義を用いている。式(18)のルジャンドル変

換で定義される熱力学関数  $G$  を Gibbs エネルギーと呼ぶ。式(18)の最左辺と最右辺を微分すると、次式が得られる。

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (19)$$

式(19)に式(17)を代入すると、次式が導出される。

$$dG = \left( TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \right) - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (20)$$

式(20)は、可逆過程における多成分系の物体に対する Gibbs エネルギー表示による第一法則と第二法則の結合形である。式(20)の最右辺において微分演算子の作用する変数の種類に注目すると、Gibbs エネルギー  $G$  の固有な独立変数が温度  $T$ 、圧力  $P$  および成分  $i$  のモル数  $n_i$  であることが知られる。このことより、式(18)のルジャンドル変換によって、エントロピー  $S$  および体積  $V$  がそれぞれ温度  $T$  および圧力  $P$  に置き換わっていることが確認される。

ところで、単一成分系の物体に対する式(8a)および式(8b)を式(19)に代入すると、以下の関係が得られる。

$$dG = (TdS - PdV) - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (\text{可逆過程}) \quad (21a)$$

$$dG < (TdS - PdV) - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (\text{不可逆過程}) \quad (21b)$$

式(21a)および式(21b)は、それぞれ可逆過程および不可逆過程に対する Gibbs エネルギー表示による第一法則と第二法則の結合形である。温度および圧力が一定 ( $dT = 0$  および  $dP = 0$ ) の条件では、式(21a)および式(21b)の右辺の値が 0 となり、以下の関係が成り立つ。

$$dG = 0 \quad (\text{可逆過程}) \quad (22a)$$

$$dG < 0 \quad (\text{不可逆過程}) \quad (22b)$$

式(22a)および式(22b)によると、Gibbs エネルギー  $G$  は、自発的に進行する不可逆過程では減少し、可逆過程では変化しない。すなわち、温度および圧力が一定 ( $dT = 0$  および  $dP = 0$ ) の条件における平衡状態では、Gibbs エネルギー  $G$  が最小となる。

### 電気的エネルギーの関与する基本関係式

均一な一次元の電場  $\Phi$  の作用する外界において平衡状態に達した  $r$  元系の単相の物体に、電場  $\Phi$  と同じ方向に電気モーメント  $\Theta$  が生じたとする。ここで、電気モーメント  $\Theta$  は示量変数であり、電場  $\Phi$  は電気モーメント  $\Theta$  と共役な示強変数である。また、 $\Theta$  と  $\Phi$  はスカラー量である。このような電気的なエネルギーの寄与を式(20)に反映させると、次式が得られる。

$$dG = -SdT + VdP + \Phi d\Theta + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (23)$$

式(23)によると、電気的エネルギーが寄与する Gibbs エネルギー  $G$  の基本関係式は、次式のように記述される。

$$G = G(T, P, \Theta, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (24)$$

すなわち、式(24)の基本関係式  $G$  の固有な独立変数は、温度  $T$ 、圧力  $P$ 、電気モーメント  $\Theta$  および

成分  $i$  のモル数  $n_i$  である。

一方, Gibbs エネルギー  $G$  の独立変数のうち,  $\Theta$  を  $\Phi$  に置き換えるルジャンドル変換を行うと, 式(23)は次式のように変換される。

$$d^G\Lambda = -SdT + VdP - \Theta d\Phi + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (25)$$

式(25)の  ${}^G\Lambda$  を電氣的 Gibbs ポテンシャルと呼ぶことにする。また, 電氣的 Gibbs ポテンシャル  ${}^G\Lambda$  の基本関係式は, 次式のように表される。

$${}^G\Lambda = {}^G\Lambda(T, P, \Phi, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (26)$$

すなわち, 式(26)の基本関係式  ${}^G\Lambda$  の固有な独立変数は, 温度  $T$ , 圧力  $P$ , 電場  $\Phi$  および成分  $i$  のモル数  $n_i$  である。

### 磁氣的エネルギーの関与する基本関係式

上記と同様に,  $r$  元系の単相の物体を考える。また, 物体は, 単一の磁区から成るものとする。ここで, 均一な一次元の磁場  $\Psi$  の作用する外界において平衡状態に達した上記の物体に, 磁場  $\Psi$  と同じ方向に磁気モーメント  $\Gamma$  が生じたとする。ここで, 磁気モーメント  $\Gamma$  は示量変数であり, 磁場  $\Psi$  は磁気モーメント  $\Gamma$  と共役な示強変数である。また,  $\Gamma$  と  $\Psi$  はスカラー量である。このような磁氣的なエネルギーの寄与を式(23)と同様な方法で式(20)に反映させると, 以下の関係が得られる。

$$dG = -SdT + VdP + \mu_0 \Psi d\Gamma + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (27)$$

ここで,  $\mu_0$  は真空の透磁率である。式(27)によると, 磁氣的エネルギーが寄与する Gibbs エネルギー  $G$  の基本関係式は, 次式のように記述される。

$$G = G(T, P, \Gamma, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (28)$$

すなわち, 式(28)の基本関係式  $G$  の固有な独立変数は, 温度  $T$ , 圧力  $P$ , 磁気モーメント  $\Gamma$  および成分  $i$  のモル数  $n_i$  である。

これに対し, Gibbs エネルギー  $G$  の独立変数のうち,  $\Gamma$  を  $\Psi$  に置き換えるルジャンドル変換を行うと, 式(27)は次式のように変換される。

$$d^G\Pi = -SdT + VdP - \Gamma d(\mu_0 \Psi) + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = -SdT + VdP - \mu_0 \Gamma d\Psi + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (29)$$

式(29)の  ${}^G\Pi$  を磁氣的 Gibbs ポテンシャルと呼ぶことにする。また, 磁氣的 Gibbs ポテンシャル  ${}^G\Pi$  の基本関係式は, 次式のように記述される。

$${}^G\Pi = {}^G\Pi(T, P, \Psi, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (30)$$

すなわち, 式(30)の基本関係式  ${}^G\Pi$  の固有な独立変数は, 温度  $T$ , 圧力  $P$ , 磁場  $\Psi$  および成分  $i$  のモル数  $n_i$  である。